

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

факультет електроніки

(повна назва інституту/факультету)

кафедра мікроелектроніки

(повна назва кафедри)

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

Борисов О.В.

(підпис)

(ініціали, прізвище)

“ ” 20\_\_ р.

**Дипломна робота**

**на здобуття ступеня бакалавра**

з напряму підготовки

6.050801 Мікро-та наноелектроніка  
(код і назва)

на тему: Технологія синтезу оптичних покриттів для прозорості електроніки

Виконав: студент 4 курсу, групи ДП-53  
(шифр групи)

Каракуш Іззет

(прізвище, ім'я, по батькові)

(підпис)

Керівник: доц., к.т.н., доц. Коваль В.М.

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Консультант з нормоконтролю проф., к.т.н., доц.. Орлов А.Т.

Консультант з інформаційних питань доц.. к.т.н., Діденко Ю.В.

Рецензент

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цій дипломній роботі немає  
запозичень з праць інших авторів без  
відповідних посилань.

Студент

(підпис)

Київ – 2019 року

## РЕФЕРАТ

Работа изложена на 90 страницах, содержит 3 раздела, 53 иллюстрации, 6 таблиц и 31 источник в перечне литературы.

Объектом исследования являются тонкие полупроводниковые и диэлектрические пленки, а также многослойные структуры на их основе.

Предмет работы – исследование электрических и оптических характеристик тонких прозрачных пленок, а также многослойных структур на их основе.

Цель работы – разработка технологии синтеза тонких пленок для использования их в прозрачной электронике.

В первом разделе приводится обзор литературы по существующим технологическим методам синтеза тонких прозрачных пленок различной природы.

Второй раздел посвящен областям применения тонких прозрачных пленок в электронике сегодня и оценке путей развития прозрачной электроники в ближайшем будущем.

В третьем разделе приводится описание технологии синтеза тонких прозрачных пленок различной природы, результаты исследования их электрических и оптических свойств, а также рекомендации по возможным областям применения в электронике.

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ, ПРОЗРАЧНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА, ОКСИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

## ABSTRACT

The work presented on 90 pages consists of 3 parts, 53 figures, 6 tables and 31 sources in the list of references.

The object of research is semiconductor and dielectric thin films, as well as multilayer structures based on them.

The subject of the work is the study of the electrical and optical characteristics of transparent thin films, as well as multilayer structures based on them.

The purpose of the work is the development of technology for the synthesis of thin films for use in transparent electronics.

The first section provides a review of the literature on the existing technological methods for the synthesis of transparent thin films of various nature.

The second section is devoted to the areas of application of transparent thin films in electronics today and an assessment of the development of transparent electronics in the near future.

The third section describes the technology for the synthesis of thin transparent films of various nature, the results of the study of their electrical and optical properties, as well as recommendations on possible applications in electronics.

THIN FILMS, TRANSPARENT ELECTRONICS, OXIDE MATERIALS

## СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ .....	4
ВСТУПЛЕНИЕ.....	5
1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ТОНКИХ ПЛЕНОК...	7
1.1. Синтез пленок методами термического испарения.....	7
1.2. Осаждение пленок методом ионного распыления.....	15
1.3. Электрохимические методы осаждения тонких пленок.....	21
1.4. Химическое осаждение пленок из газовой фазы.....	22
2. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК В ПРОЗРАЧНОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ.....	27
2.1. Устройства отображения информации. ....	35
2.2. Сенсорные системы.....	44
2.3. Тонкопленочная фотовольтаика.....	47
3. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПРОЗРАЧНЫХ ПЛЕНОК.....	55
3.1. Технология синтеза тонких прозрачных пленок.....	55
3.2. Влияние технологических факторов на оптическое пропускание тонких пленок и многослойных структур.....	60
3.3. Изучение электрических и фоточувствительных свойств тонких пленок и многослойных структур .....	76
ВЫВОДЫ.....	86
ПЕРЕЧЕНЬ ЛИТЕРАТУРЫ .....	87

## ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

ППО	– прозрачный проводящий оксид
СЭ	– солнечный элемент
ФЭП	– фотоэлектрический преобразователь
ХОГФ	– химическое осаждение из газовой фазы
OLED	– органический светодиод
AMOLED дисплей	– дисплей на органических светодиодах с активной матрицей управления
PMOLED дисплей	– дисплей на органических светодиодах с пассивной матрицей управления
TOLED	– прозрачный дисплей на органических светодиодах
FOLED	– гибкий дисплей на органических светодиодах
LCD	– жидкокристаллический дисплей
TN-матрица	– жидкокристаллическая матрица на основе скрученных нематиков
IPS-матрица	– жидкокристаллическая матрица на основе нематиков, расположенных в одной плоскости
TFT	– тонкопленочный транзистор
ZTO	– оксид цинка-олова
IZO	– оксид индия-цинка
ITO	– оксид индия-олова
$\alpha$ -Si	– аморфный кремний
$\mu$ c-Si	– микрокристаллический кремний
poly-Si	– поликристаллический кремний

## ВСТУПЛЕНИЕ

Термин «прозрачная электроника» появился в 1997 году, когда в журнале Nature вышла статья японского исследователя Кавазо (Kawazoe) с соавторами, в которой говорилось о получении прозрачной, высокопроводящей оксидной пленки  $\text{CuAlO}_2$  с проводимостью p-типа. В том же номере Nature была опубликована работа Сомаса (Thomas), в которой на основе результатов работ Кавазо обсуждалась перспектива создания так называемых невидимых электронных цепей, дают новое применение прозрачным оксидным материалами, которые до этого использовались только в качестве пассивных элементов электронных схем. Понятие прозрачная электроника, в первую очередь, базируется на использовании прозрачных в видимом диапазоне излучения подложек (стекла, кварца, полимеров) и различных тонких прозрачных либо полупрозрачных тонких пленок ( $\text{CuAlO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO),  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_x$ ,  $\alpha\text{-Si}$  и т.д.) [1].

Используются такие материалы для экранов телевизоров, мониторов, телефонов, а также используются для получения “умного стекла”. В любом из выше перечисленных применений тонкие пленки изменяют свои оптические свойства (матовость, коэффициент светопропускания, коэффициент поглощения тепла и т. д.) при изменении внешних условий, например, освещённости, температуры или при подаче электрического напряжения.

К материалам прозрачной электроники ставится 2 взаимоисключающих требования – высокая прозрачность и низкое сопротивление. Самым распространенным материалом, отвечающим таким требованиям, является  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO), однако данный материал характеризуется высокой стоимостью. Поэтому на сегодняшний день актуальной является задача синтеза материала, который по своим физическим параметрам был близок к ITO, но имеет значительно меньшую стоимость. Среди таких материалов выделяют  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ , а также оксид молибдена ( $\text{MoO}_x$ ). Изучению свойств прозрачных и полупрозрачных тонких пленок и посвящена данная работа.

Цель работы – разработка технологии синтеза тонких пленок для использования их в прозрачной электронике.

Для этого надо было решить следующие задачи:

1. Выполнить обзор литературы по методам синтеза тонких прозрачных пленок и областям их применения в электронике.
2. Исследовать электро- и фотопроводимость, а также спектры оптического пропускания тонких пленок различной природы, нанесенных на стеклянные подложки.
3. Определить влияние технологических параметров синтеза на электрические и оптические свойства тонких прозрачных пленок и многослойных структур на их основе.

## 1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ТОНКИХ ПЛЕНОК

Основные методы синтеза тонких пленок можно разделить на 2 группы:

1) Физические способы предполагают напыление пленок в вакууме или в газовых средах, которое проходит практически без химических превращений. Базируется этот способ на двух физических явлениях: 1) испарение атомов с поверхности вещества (метод испарения), 2) выбивание атомов из мишени под действием потока высокоэнергетических частиц (метод распыления).

2) Химические способы предполагают синтез пленок при прохождении химических превращений, которые имеют место либо во время ее осаждения, либо при последующей химико-технологической обработке. Такие реакции проводятся в специальных химических реакторах или в других установках. Химические реакции могут проходить при действии температуры, плазмы, освещенности.

### 1.1. Синтез пленок методами термического испарения

**1.1.1. Термическое испарение с резистивным нагревом.** Термический метод, который также называют вакуумным испарением или резистивным испарением, представляет собой испарение вещества при воздействии нагрева в вакууме с последующим осаждением его на подложку.

Нанесение пленок методом резистивного испарения состоит из трех основных стадий:

- переход вещества из конденсированной фазы в газообразную фазу;
- перенос паров в вакууме от испарителя к подложке;
- конденсация паров на подложке.

Свободное испарение материала – испарение со свободной поверхности твердого тела. Сублимация – переход вещества из твердого состояния, минуя плавление, сразу в газообразное состояние. Большинство веществ при испарении находятся в атомном либо молекулярном виде. Некоторые из них испаряются в



виде полимеров (например, Se, Te), а другие диссоциируют при испарении (например,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{AlN}$ ).

Поток частиц при термическом нагреве в вакууме (т.е. количество атомов или молекул, которые покидают поверхность твердого тела с единицы площади в единицу времени), можно определить на основе такого соотношения:  $J = \frac{\alpha(p_n - p)}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}}$

– уравнение Герца - Кнудсена, где  $\alpha$  – эмпирический коэффициент испарения от 0 до 1,  $p_n$  – давление насыщенного пара при температуре  $T$ ,  $p$  – давление паров,  $m$  – масса молекулы или атома,  $k$  – постоянная Больцмана.

Кроме свободного испарения возможна эффузия – вытекание газов из изотермически замкнутого объема через малое отверстие (ячейка Кнудсена или эффузионная ячейка). На основе этой ячейки работает молекулярно-лучевая эпитаксия. Нагрев может осуществляться током (резистивно), ИК-излучением, лазером, индукционными устройствами и т.д.

Для приготовления пленок обычно используются следующие вакуумные установки:

1) высоковакуумная установка (давление до  $10^{-6}$  Торр) – легко разборная установка с пластмассовыми уплотнениями. Предварительная откачка из камеры воздуха осуществляется форвакуумным насосом, а основная откачка – с помощью диффузионного насоса. Также используются криогенные и сорбционные насосы. Давление контролируется с помощью термопары или ионизационного вакуумметра.

2) Сверхвысоковакуумная установка (давление до  $10^{-12}$  Торр) – это установка, которая, имеет шлюзы с металлическими уплотнениями (индий, галлий, медь), магниторазрядные, турбомолекулярные или криосорбционные насосы. Для контроля давления используются магниторазрядные вакуумметры.

Основные компоненты установок для осаждения тонких пленок методом термического испарения с резистивным нагревом:

а) Вакуумная установка, которая обеспечивает заданный уровень вакуума при реактивном напылении пленок.

б) Предметный столик для подложек, который кроме того включает резистивный либо лазерный нагреватель для поддержания заданной температуры. Контроль температуры, как правило, реализуется с помощью пирометра (прибор для измерения температуры твердых тел по их излучению в ИК диапазоне).

в) Контрольно-измерительные приборы и аппаратура: приборы для контроля паров вещества; устройства для измерения толщины растущих пленок; вакуумметры; анализаторы спектра остаточного газа; аналитические устройства для контроля качества и состава растущей пленки.

г) Испаритель с блоком питания. Нагреватели и испарители могут быть изготовлены с жестко сцепленных проводов. Например, алюминий вешают в виде крючков на вольфрамовую проволоку, которую нагревают до температуры плавления Al и таким образом его испаряют.

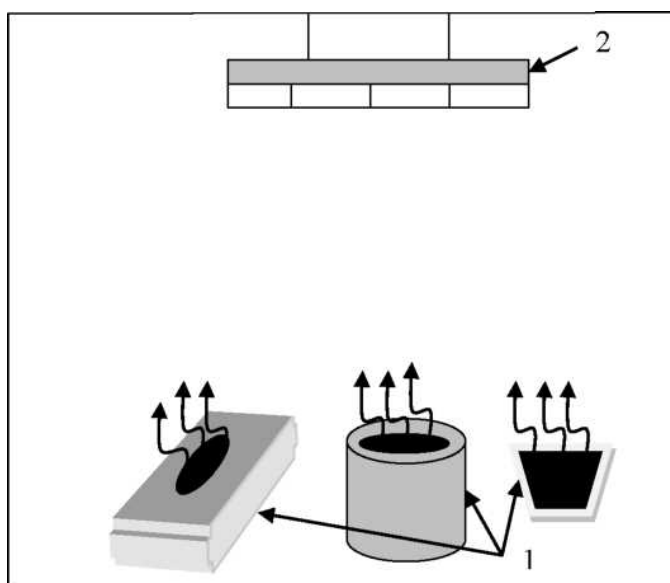


Рисунок 1.1 – Резистивный метод осаждения тонких пленок: 1) испарители; 2) предметный столик с нагревателем и подложками [2]

Из металлической фольги изготавливают нагреватели в виде лодок, тиглей, лент с различными типами углублений и т.д. (рис. 1.1). В качестве материалов для проводов и фольги используются платина, вольфрам, молибден и тантал.

Используются нагреватели также в виде тиглей, которые обмотаны

нагревательными элементами в виде лент или проводов. Тигли изготавливаются из оксидов и керамики.

Испарители для сублимированных материалов или для материалов, в которых возможно разбрызгивание, изготавливают в виде коробочек.

Если требуется наносить тонкие пленки на большие поверхности, используются испарители в форме дисков, гачков либо вложенных колец. Также для этих целей используется испарение из нескольких разнесенных в пространстве источников.

Может еще использоваться методика дискретного испарения вещества, которая имеет второе название метод взрывного осаждения. В этом методе на перегретый нагреватель скатывающиеся гранулы вещества мгновенно испаряются.

Данный способ используется для нанесения вещества в виде гранул, которые представляют собой вещества с различными давлениями паров.

Испарение, которое проходит в химически активной среде, называется реактивным испарением (например, испарения кремния в атмосфере кислорода:  $\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$ ) [2].

**1.1.2. Термическое испарение с электронно-лучевым нагревом.** Сущность электронно-лучевого воздействия заключается в том, что кинетическая энергия электронного луча превращается в тепловую энергию в материале. Поскольку электронный луч имеет большую мощность и концентрацию энергии, имеет место получение всех видов термического влияния на вещество: нагрев материала, плавление и испарение и/или сублимация. Благодаря ведению процесса в вакууме, обеспечиваются чистота получаемого материала. Концентрация тепловой энергии возможна в достаточно широком диапазоне температур, давая возможность таким образом распылять практически любой материал.

Электронный луч – поток электронов, движущихся в одном и том же направлении с близкими траекториями. Он имеет размеры, значительно больше в направлении движения по сравнению с поперечной плоскостью.

Электронный луч (рис. 1.2) для испарения вещества превосходит все другие источники, уступая лишь лазерному лучу, благодаря высокой энергетической мощности, относительной легкости управления, локальности нагрева. Преимущество электронного луча по сравнению с лазерным лучом – возможность иметь произвольную форму. Кроме того, электронный нагрев не вносит примесей в нагреваемый материал, может работать в агрессивной либо инертной среде.



Рисунок 1.2 – Изображение электронного луча при проведении технологии осаждения тонких пленок [4]

В производстве широко используются электронно-лучевые испарители, которые дают возможность осаждения пленок металлов, металлических сплавов, полупроводников и диэлектриков. Высокая фокусировка электронного луча дает возможность получать большую концентрацию мощности ( $5 \cdot 10^8$  Вт / см<sup>2</sup>) и высокие температуры нагрева, обеспечивая испарение с достаточно большой скоростью даже тугоплавких материалов.

Для автоматического управления процессом испарения вещества в этом методе имеются следующие основания: быстрое движение нагреваемой зоны в результате отклонения потока электронов, регулирование и контроль мощности нагрева и скорости осаждения. В данном методе эффективно реализуется автотигельное испарения материала, поэтому он обеспечивает высокую чистоту и однородность осаждения.

Для формирования потока электронов предназначена электронная пушка (рис. 1.3), состоящая из вольфрамового термокатода и системы для фокусировки.

Электроны проходят через эту систему, за счет определенной разности потенциалов между катодом и анодом (до 10 кВ) ускоряются и образуют электронный луч. Отклоняющая система создается магнитным полем, которое прикладывается перпендикулярно направлению движения электронов, эмитируемых из электронной пушки.

Такое поле перенаправляет электронный луч в центр водоохлаждаемого тигля. В месте падения электронного луча создается локальная зона нагрева, затем расплав, а далее испарение вещества из жидкой фазы. Поток испаряемого материала осаждается тонкой пленкой на подложке, расположенной на предметном столике на определенном уровне над испарителем. Изменяя ток в катушке электромагнита, который осуществляет управление отклоняющей системой, можно проходить лучом вдоль тигля несколько раз. Такая операция предотвращает образование "кратера" в тигле в зоне испаряемого материала.

Эмиссия свободных электронов происходит в так называемой электронной пушке с поверхности катода. Далее электроны собираются в луч под действием ускоряющих и фокусирующих электрических и магнитных полей. Электронный луч выходит в рабочую вакуумную камеру через выходное отверстие. Подвод такого луча к тиглю беспрепятственно осуществляется только в условиях высокого вакуума. Для подведения электронного потока в тигель с материалом для испарения и обеспечения его необходимых параметров используются в основном магнитные линзы и системы отклонения луча.

В результате бомбардировки поверхности материала в тигле электронным пучком, он нагревается до температуры, при которой происходит его испарение либо сублимация с заданной скоростью. В испаряемом потоке помещается подложка, на которую конденсируется испаряемое вещество.

В простейшем случае электронный луч направляется на материал для испарения отвесно сверху или под косым углом к поверхности. Для фокусировки луча и получения на поверхности материала необходимой удельной мощности используют длиннофокусные генераторы электронных лучей. Существенными недостатками такого расположения является возможность образования пленки на

деталей электронно-оптических систем. Это приводит к изменению физических параметров электронного луча, и уменьшению полезной площади для размещения подложки через затенение части технологической камеры пушкой. Указанных недостатков можно избежать, размещая пушку горизонтально, а отклонения электронного луча на материал для испарения можно осуществлять с помощью систем, обеспечивающих поворот луча на угол до  $270^\circ$ .

Как правило, электронно-лучевой испаритель (рис. 1.3, 1.4) состоит из трех основных частей: электронной пушки, системы для отклонения и водоохлаждаемого тигля разной величины (7, 13, 15, 18, 25, 40 и  $156 \text{ см}^3$ ). Это гарантирует непрерывную работу в камере без добавления нового материала, который, в расплавленном состоянии не контактирует со стенками тигля. В общем случае имеется возможность использования сформированного по размеру тигля материала (безтигельное испарение) или применения совместно со специальными тиглями порошкового материала.

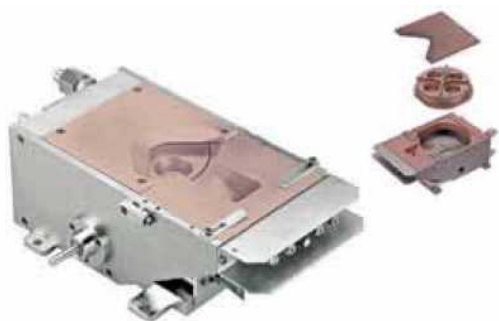


Рисунок 1.3 – Изображение строения электронной пушки [4]

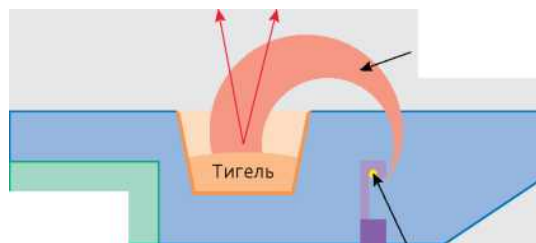


Рисунок 1.4 – Схема электронно-лучевого испарителя [4]

Электронно-лучевой испаритель помещается в камере, вакуум в которой составляет  $10^{-4}$  Па. Такое давление в камере необходимо для уменьшения влияния остаточного газа на прохождение электронного луча, и исключения загрязнений другими материалами получаемой пленки.

Около 2-10% мощности электронного луча расходуется на плавление и 30-35% на испарение материала. Остальная мощность расходуется на теплообмен

с помощью теплопроводности, излучения и расходуется электронами, движущимися из зоны нагрева. Эта мощность зависит от природы материала, который испаряется, и параметров электронного луча. Основная доля энергии переносится упругоотраженными электронами, количество которых определяется главным образом природой самого материала (например, для стали это составляет 25% от мощности, для вольфрама – 38%) [4].

В некоторых случаях электронный пучок фокусируется таким образом, чтобы материал локально нагревался, а потом и испарялся только с части тигля. Поскольку капля расплавленного вещества окружена твердотельным остовом данного материала, такой режим работы установки ЭЛИ называется режимом автотигля.

Также электронный луч используют для разрезания и припаивания материалов, сварки и травления поверхности вещества. Электронно-лучевые устройства используются внутри ячеек Кнудсена в методе МЛЭ (молекулярно-лучевой эпитаксии), а также часто сочетаются с другими источниками распыления материалов. К примеру осаждение пленок  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  ( $T_c = 18\text{K}$ ) сопровождается двумя процессами: испарение ниобия осуществляется электронно-лучевым способом, а олово испаряется из тигля при резистивном нагревании до температур 800 – 950°C.

Кроме этого ЭЛУ используют для плавки и очистки материалов. Очистка поверхности образца производится с помощью сканирования электронным лучом, при этом происходит отжиг и удаление дефектов [2].

Недостатками метода электронно-лучевого испарения являются следующие:

- использование высоких ускоряющих напряжений (около 10 кВ);
- по сравнению с магнетронным распылением низкая стехиометрия пленок;
- вследствие низкой энергии осажденных частиц имеет место плохая адгезия тонких пленок к подложкам;
- зарядка поверхности статическим зарядом, который может вызвать пробой в пленке и нарушить ее адгезию;

- невысокая производительность.

Преимуществами данного метода являются следующие особенности:

- осаждение тонких пленок из металлов (в том числе тугоплавких), металлических сплавов, полупроводников и диэлектриков даже с температурой плавления до 3500°C;
- достаточно высокая скорость испарения материала (от 1 до 10 нм/м), которую можно регулировать в широких пределах, изменяя удельную мощность электронного пучка;
- высокая чистота метода, что позволяет наносить пленки практически без нецелевых примесей за счет высокого вакуума в камере, а чистота наносимого материала определяется химической чистотой используемого для испарения материала в тигле;
- хорошая равномерность пленок по толщине [4].

## 1.2. Осаждение пленок методом ионного распыления

**1.2.1. Диодная система ионного распыления.** В методе ионного распыления происходит бомбардировка мишени из целевого материала ионами, в результате чего за счет их упругих столкновений с мишенью происходит выбивание атомов материала. Ионы появляются в электрическом разряде в газовой среде рабочей камеры. В качестве рабочего газа чаще всего используют аргон, неон, криптон и т.д.

Общая схема работы ионной распылительной установки представлена на рис.1.5. В высоковакуумной установке размещается катод-мишень, анод, нагреватель с подложками и контрольно-измерительная аппаратура. Вначале установку откачивают насосом до давления  $10^{-5}..10^{-6}$  Торр. После запуска инертного газа давление повышается до  $10^{-1}..10^{-3}$  Торр.

На анод подается положительный потенциал, а на мишень из распыляемого материала – отрицательный потенциал. В результате этого в рабочей камере



загорается плазма. Как известно, плазма это такое состояние газа, которое содержит электроны и ионы рабочего газа.

Ионы из плазмы бомбардируют мишень, выбивая сначала адсорбированные атомы (например, загрязнения различной природы), а потом и целевых атомов мишени. Процесс распыления вещества мишени начинается тогда, когда энергия поступающих из плазмы ионов превышает некую пороговую величину энергии.

Кинетическая энергия падающих ионов превращается в энергию распыленного атома мишени. Именно такой процесс называется процессом ионного распыления. Для повышения эффективности распыления выбирают такую газовую среду в рабочей камере, чтобы масса ионов была такой же, что и масса атомов распыляемого вещества. Поэтому такой легкий газ как гелий практически не используется в распылительных системах данного типа.

Скорость распыления зависит от коэффициента распыления мишени  $K$ , что равно количеству распыленных атомов, приходящихся на одну бомбардируемую частицу. Этот коэффициент определяется наличием загрязнений в мишени, ее химическим составом, температурой, кристаллическим состоянием, углом падения ионов на мишень.

На рис. 1.5 приведена установка, которая используется для синтеза тонких пленок методом диодного ионного распыления. Сначала вакуумную камеру откачивают через байпасный клапан 6 с помощью форвакуумного насоса 5 до давления порядка  $10^{-1}..10^{-3}$  Торр. Затем байпасный клапан закрывают, открывают диффузный клапан 7 и начинают прогрев диффузионного насоса 9 в течении 40..60 мин. После чего открывается высоковакуумный затвор 10 с ловушкой из охлажденного жидкого азота и проводят откачку вакуумной камеры диффузионным насосом до давления  $10^{-5}..10^{-6}$  Торр. После этого через систему напуска аргона напускают аргон, в результате давление в камере становится порядка  $10^{-1}..10^{-3}$  Торр. Подложки нагревают с помощью нагревателя 4 до  $T_{\text{подложки}} = 400..500^\circ\text{C}$ . Зажигают плазму и осаждают пленку на подложку. После окончания процесса осаждения пленок нагреватель и всю установку в целом медленно охлаждают до комнатных температур. Воздух подается в камеру через натекатели 3, 8.

Также используются установки для реактивного синтеза нитридов и оксидов в атмосфере аргона с азотом или кислородом соответственно. В последнем случае распыляют кремний в смеси  $\text{Ar} + \text{O}_2$  для осаждения  $\text{SiO}$  или  $\text{SiO}_2$  [2].

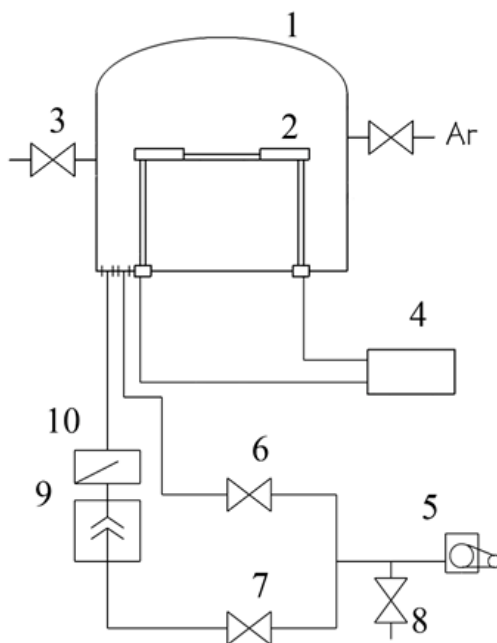


Рисунок 1.5 – Схема установки для синтеза тонких пленок методом ионного распыления [2]: 1) вакуумная камера, 2) держатель образцов; 3) натекаль воздуха (с правой стороны от камеры показана система напуска аргона); 4) блок питания нагревателя; 5) форвакуумный насос; 6) байпасный клапан; 7) диффузный клапан; 8) натекаль воздуха для форвакуумного насоса; 9) диффузионный насос; 10) высоковакуумный затвор

**1.2.2 Магнетронная система распыления.** В основе метода магнетронного распыления лежит распыление мишени из заданного материала при воздействии скрещенных электрических и магнитных полей в атмосфере рабочего газа.

Схематическое изображение установки для реализации данного метода показана на рис.1.6. В середине вакуумной камеры располагается мишень 3 из целевого материала. В камеру напускается рабочий газ (например,  $\text{Ar}$ ) до тех пор, пока не установится давление около  $\sim 1$  Па. Подавая на мишень отрицательное напряжение около 100..500В, возле нее зажигается газовый разряд. Положительные ионы из газового разряда бомбардируют мишень и выбивают

атомы с ее поверхности. Этот процесс характеризуется коэффициентом распыления  $Y = \frac{N_p}{N_o}$ , где  $N_p$  – количество распыленных атомов мишени,  $N_o$  – количество положительных ионов, бомбардирующих мишень.

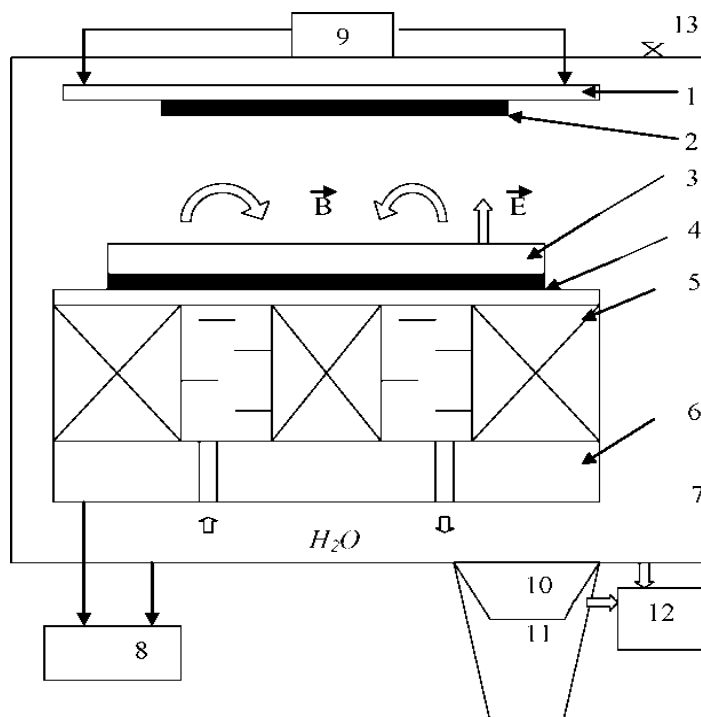


Рисунок 1.6 – Схематическое изображение установки для распыления пленок с помощью магнетрона на постоянном токе [2]: 1) нагреватель; 2) подложки; 3) мишень; 4) держатель мишени; 5) магниты; 6) магнитопровод; 7) вакуумная камера; 8) блок питания магнетрона; 9) блок питания нагревателя; 10) азотная ловушка; 11) диффузионный насос; 12) форвакуумный насос; 13) натекаль

Распыленные атомы мишени оседают на подложки, которые закреплены на предметном столике с нагревателем 2. Количество осажденных атомов, а также толщина пленки зависит как от коэффициента распыления  $Y$ , так и от количества положительных ионов для бомбардировки мишени. Таким образом, для управления процессом распыления при заданном коэффициенте распыления необходимо увеличивать количество положительных ионов.

Из курса общей физики известно, что на движущийся заряд в электромагнитном поле действует сила Лоренца. Направление этой силы зависит

от направления ее составляющих. Одна часть силы Лоренца, которая обусловлена воздействием магнитного поля, не выполняет полезной работы, а только искривляет траекторию движения частицы. И эта траектория становится близкой к спирали, т.е. электрон попадает в своего рода ловушку, совершая более длительный путь в газовой фазе. А это означает, что возрастает вероятность ионизации газа в разы.

Тлеющий разряд возбуждается при подаче постоянного напряжения между мишенью (отрицательный полюс) и анодом (положительный полюс). Электрон движется в магнитной ловушке до тех пор, пока не произойдет несколько столкновений с атомами рабочего газа. При этом происходит ионизация атомов газа, в результате которых электрон теряет полученную от электрического поля энергию. Таким образом, большая часть энергии электрона используется на ионизацию, что значительно увеличивает скорость осаждения тонких пленок.

В магнетронных устройствах при одновременном действии электрических и магнитных полей изменяется траектория движения электрона. Электроны, эмитированные катодом, собираются непосредственно над поверхностью распиливаемого материала. Они попадают в ловушку, образованную, с одной стороны, действием магнитного поля, которое заставляет двигаться электроны по циклоидальным траекториям вблизи поверхности, с другой стороны – отталкиванием их электрическим полем катода по направлению к аноду. Вероятность и количество столкновений электронов с молекулами рабочего газа и их ионизация резко возрастают. Из-за неоднородности полей в прикатодной области интенсивность ионизации рабочего газа разная. Максимальное значение наблюдается в области, где линии индукции магнитного поля перпендикулярны вектору напряженности электрического поля, минимальное – где их направление совпадает.

Поверхность мишени при этом интенсивно распыляется, на которой магнитные линии имеют вид замкнутой дорожки. Следует отметить, что геометрия дорожек распыления зависит от формы полюсов магнитной системы. Для обеспечения высоких скоростей распыления в магнетронных системах

осуществляется локализация плазмы в прикатодном пространстве. Это позволило получить достаточно большую плотность ионного тока при меньших рабочих давлениях.

Наличие магнитной ловушки для электронов в вакуумной камере обеспечивает при одних и тех же давлениях газа возникновение разряда при более низких напряжениях по сравнению с диодными системами. Напряжение разряда составляет 300-700 В.

Магнетронная система напыления тонких пленок работает в диапазоне давлений рабочего газа камеры от 10 до 1 Па и выше. Величина давления газа и величина индукции магнитного поля оказывают вместе значительное влияние на характеристики разряда. Снижение давления приводит к повышению рабочих напряжений в системе. Следует отметить, что для каждой магнетронной системы существует некоторый интервал давлений, в котором изменения этой физической величины не влияет на изменение параметров разряда.

К преимуществам данного метода следует отнести следующие особенности:

- высокая химическая чистота полученных пленок,
- отсутствие высоких температур подложки вследствие ее перегрева в разряде;
- достаточно высокая скорость распыления при относительно низких рабочих напряжениях (600-800 В) и при небольших давлениях газа в рабочей камере ( $5^{-10} \dots 1^{-10}$  Па);
- возможность нанести на большую площадь поверхности пленки с одинаковой толщиной [2].

### 1.3 Электрохимические методы осаждения тонких пленок

Аппаратура для проведения процесса в основном довольно простая и состоит из анода и катода, погруженных в соответствующий электролит (рис.1.7). Электролит представляет собой раствор, расплав или раствор-расплав. Металл осаждается на катоде. Соотношение между весом осажденного вещества и

технологическими параметрами процесса выводятся на основе первого и второго законов электролиза, которые утверждают следующее:

1. Вес осажденного материала пропорционален количеству электроэнергии, который прошел через раствор.
2. Вес материала, который наносится при пропускании через раствор электролита одинакового количества электричества, пропорционален электрохимическому эквиваленту  $E$ .

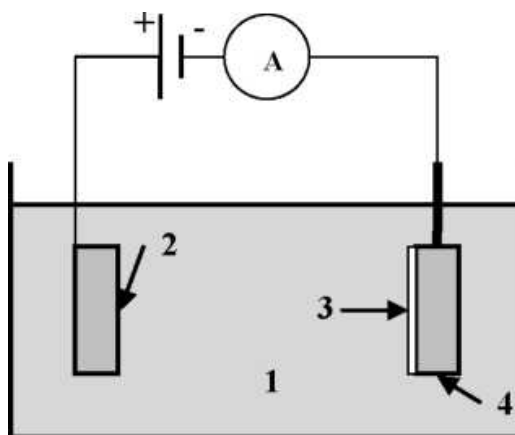


Рисунок 1.7 – Схема установки для электролитического осаждения пленок: 1 – раствор-расплав (электролит), 2 – катод, 3 – подложка; 4 – анод [2]

Скорость осаждения может быть очень высокой при высокой плотности тока. Например, при плотности тока  $1 \text{ мА/см}^2$  скорость осаждения серебра составит  $10 \text{ Å/с}$ ; при увеличении плотности тока до  $1 \text{ А/см}^2$  скорость осаждения возрастает до  $1 \text{ мкм/с}$ . В процессе осаждения не должно происходить вторичных реакций.

Из 70 металлических элементов только 33 можно с успехом использовать для получения металлических покрытий, а из этих 33 элементов в промышленных целях применяются только 14: Al, Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Pt, Rh, Sn, Zn. На процесс осаждения влияют такие технологические параметры: плотность протекающего тока; химический состав раствора или расплава; кристаллографическая ориентация подложки; стационарный или импульсный режим протекания тока; температура электролита; наличие загрязнений на подложке.

Структура получаемых пленок может быть различной: монокристаллический, текстурированной, состоящий из блоков кристаллитов, ориентированных вдоль направления роста и неупорядоченных, с различно ориентированных зерен, характеризующихся большим разбросом размеров.

Существуют некоторые металлы, которые невозможно наносить через большую вероятность возникновения побочных реакций, что в принципе может быть устранено, если использовать безводные среды. Среди таких металлов можно выделить хром, алюминий, титан, а также металлы платиновой группы периодической системы. Для них используют гальванические ванны, которые наполняются расплавами солей. При этом следует использовать только сухие и чистые прекурсоры. Кроме того, важно при этом перемешивать расплав во время осаждения, иначе при неоптимальных условиях может образоваться пористая пленка [2].

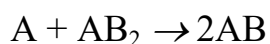
#### 1.4. Химическое осаждение пленок из газовой фазы

Осаждение материала из паровой фазы на поверхность подложки, которое происходит за счет химических реакций в газовой фазе, называется пароосаждением.

В методе химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ или CVD - chemical vapor deposition) элементный состав газовой фазы и состав пленки существенно различаются. Летучее соединение осажденного материала подходит к подложке, далее подлжит термическому разложению и/или вступает в окислительно-восстановительные реакции с другими газообразными элементами. Нелетучие продукты химической реакции оседают на поверхность подложки в виде тонкой пленки. При этом тонкопленочный материал осаждается в результате того, что в газовой фазе и/или на поверхности подложки протекает большое количество химических реакций. Это в значительной мере усложняет процесс нанесения пленок, а с другой стороны делает его гораздо более универсальным и гибким [5].

Следует заметить, что поверхность подложки имеет более высокую температуру, чем окружающая газовая среда, что обеспечивает возможность прохождения гетерогенных реакций на поверхности твердого тела. Реакции, протекающие в газовой фазе, называются гомогенными. Также могут применяться такие способы активации химических реакций, как тлеющий разряд или УФ излучение. Различают четыре базовых типа реакций.

**1.4.1. Диспропорционирование** описывается следующим химическим уравнением:



где А и В два элемента, которые вступают в реакцию. При низких температурах более высокое валентное состояние является более стабильным. Поэтому когда нагретый газ АВ проходит через охлажденную область, начинается осаждение металла А.

Схожий способ используется для получения кремния и германия. В процессе химической реакции осуществляется «транспортировка» кремния либо германия с высокотемпературной зоны источника в низкотемпературную зону подложки (така реакция называется транспортной). При этом используется поток паров галогена или его соединения. Для осаждения кремниевых пленок чаще всего используют йодид. Для получения достаточного количества паров йодида в высокотемпературной зоне необходимо поддерживать температуру около 1000°C. Температура подложки может быть достаточно низкой, однако не ниже определенного уровня при котором обеспечивается надежное осаждения пленки кремния. Так при получении эпитаксиального слоя на монокристалле кремния необходимо поддерживать температуру подложки на уровне не менее 950°C.

На рис. 1.8 показана схема устройства для нанесения пленок данным способом, которое представляет собой замкнутую трубу. Скорость роста пленки может быть достаточно высокой, например, Ge можно осаждать со скоростью до 400 Å/с, по реакции:  $GeI_2 \rightarrow GeI_4 + Ge$ . Температура в зонах нагрева для Ge составит 250...300°C, для Si 950...1100°C.



**1.4.2. Полимеризация.** Как органические, так и неорганические полимеры могут выходить из паров мономеров в результате действия электронного луча, УФ излучения либо тлеющего разряда. Такими методами можно получать изолирующие пленки с заданными свойствами.

В процессе полимеризации толстый слой фоточувствительного материала (фоторезиста) наносится на всю поверхность, а далее засвечивается через фотошаблон. Облученные участки фоторезиста полимеризуются и становятся нечувствительными к растворителям, с помощью которых удаляются засвеченные участки. Такая же методика реализуется для осаждения диэлектрических пленок.

Можно использовать другие соединения, такие, как метилметакрилат ( $C_5H_8O_2$ ), акролеин ( $H_2C = CH-CHO$ ), дивинилбензол ( $C_{10}H_{10}$ ). Скорость роста можно выразить как функцию температуры подложки.

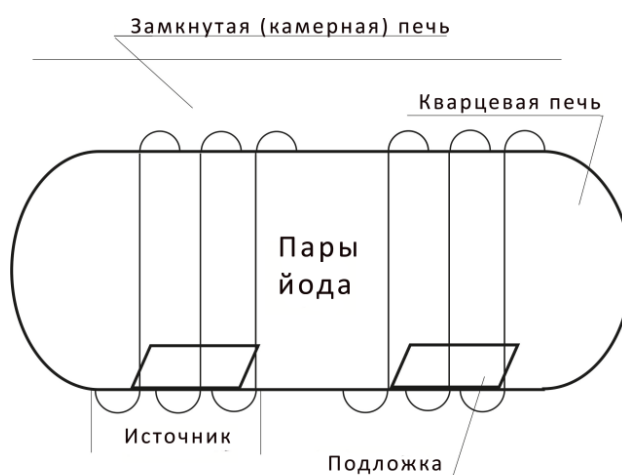
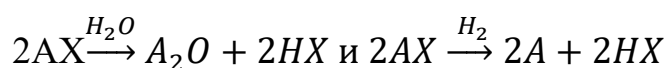


Рисунок 1.8 – Схема замкнутого устройства для проведения процесса осаждения из паров способом диспропорционирования

**1.4.3. Восстановление, окисление, нитрование.** Обычно под этим подразумевается использование галогенидов необходимых металлов или оксидов металлов, так как галогенные соединения характеризуются повышенным давлением паров, а газообразные продукты реакции легко удаляются с реакционного объема. Возможно протекания двух типов реакций, а именно:



С помощью такого метода можно осаждать металлы, полупроводники и оксиды. Физическая суть метода состоит в пропускании над поверхностью нагретой подложки  $H_2$  или водяного пара и/или в смеси с аргоном. Для обеспечения хорошего перемешивания, а также равномерности температуры в рабочей зоне реактора, применяется «сжиженный» слой. На рис. 1.9 изображен схематичный разрез подобной системы, предназначенной для выращивания пленки  $Al_2O_3$  на металлической подложке, причем в качестве «сжиженного» слоя в реакторе используются частицы карбида кремния. Этот тип реакции широко применяется при получении кремния и германия. При получении кремния можно использовать или трихлорсилан ( $SiHCl_3$ ), или четыреххлористый кремний ( $SiCl_4$ ). В обоих случаях достигается высокая скорость роста ( $200 \text{ \AA/с}$  при  $1100^\circ\text{C}$ ). Таким же способом можно наносить нитриды, а для этого используется атмосфера паров аммония, по следующей реакции:

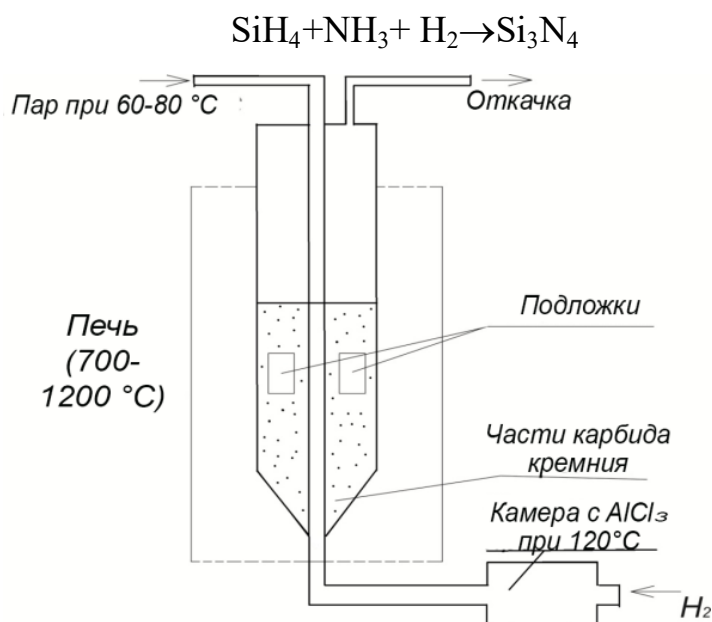


Рисунок 1.9 – Схема устройства для осаждения пленок  $Al_2O_3$  с использованием «сжиженного» слоя

**1.4.4. Реакция разложения.** Разложение может быть выражено с помощью простой реакции:  $AB \rightarrow A + B$ . Эту реакцию можно ускорить с помощью нагрева (тогда реакция называется пиролизической) или тлеющего разряда. Пиролизические реакции широко применяются для получения кремния (из

моносилана  $\text{SiH}_4$ ), никеля (с карбонила никеля  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ) и  $\text{SiO}_2$  (с помощью разложения органических эфиров, содержащих кремний).

Для создания изолирующих пленок с помощью разложения можно применить тлеющий разряд: например, кремниевые эфиры могут быть подвергнуты разложению в кислородной плазме.

Выше были кратко описаны различные способы осаждения из паровой фазы. Для проведения этих процессов часто, требуется сложная аппаратура, включая газовые насосы или вакуумные системы, печи для пиролитических процессов, иногда с быстрым прогревом до очень высоких температур (например, при разложении толуола или бензола для получения углеродных пленок нужна температура  $2000^\circ\text{C}$ ). Такие температуры часто ограничивают возможность использования определенных материалов в качестве подложек. С помощью описываемых способов достигаются очень высокие скорости роста пленок (например, при осажденные никеля путем разложения  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  при  $200^\circ\text{C}$ ). Часто высокая температура способствует росту монокристаллической пленки, поскольку это повышает степень подвижности атомов на поверхности подложки и тем самым определяет упорядоченность структуры [6].

## 2. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК В ПРОЗРАЧНОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ

В истории развития прозрачной электроники можно выделить 3 этапа (3 волны) (рис.2.1). В прозрачной электронике первой волны использовались только прозрачные электроды и антиотражающие покрытия, причем все остальные части приборов были непрозрачными. Так, прозрачные электроды из оксидов индия и олова широко применяются на сегодня в сенсорных экранах, жидкокристаллических панелях, солнечных батареях. Появление прозрачных и дешевых кремниевых транзисторов привело к быстрому развитию направления, получившего название прозрачной электроники. Так, на второй волне разрабатываются прозрачные дисплеи, высокофункциональные стекла (“умные окна”), прозрачные солнечные элементы, электронная бумага, датчики ультрафиолета и другие. Третья волна прозрачной электроники зарождается сейчас пока только в виде концепций, например, получение полностью прозрачных ИС любой степени интеграции либо встраивание прозрачных электронных схем в окна и наделение их функциями дисплеев [8].

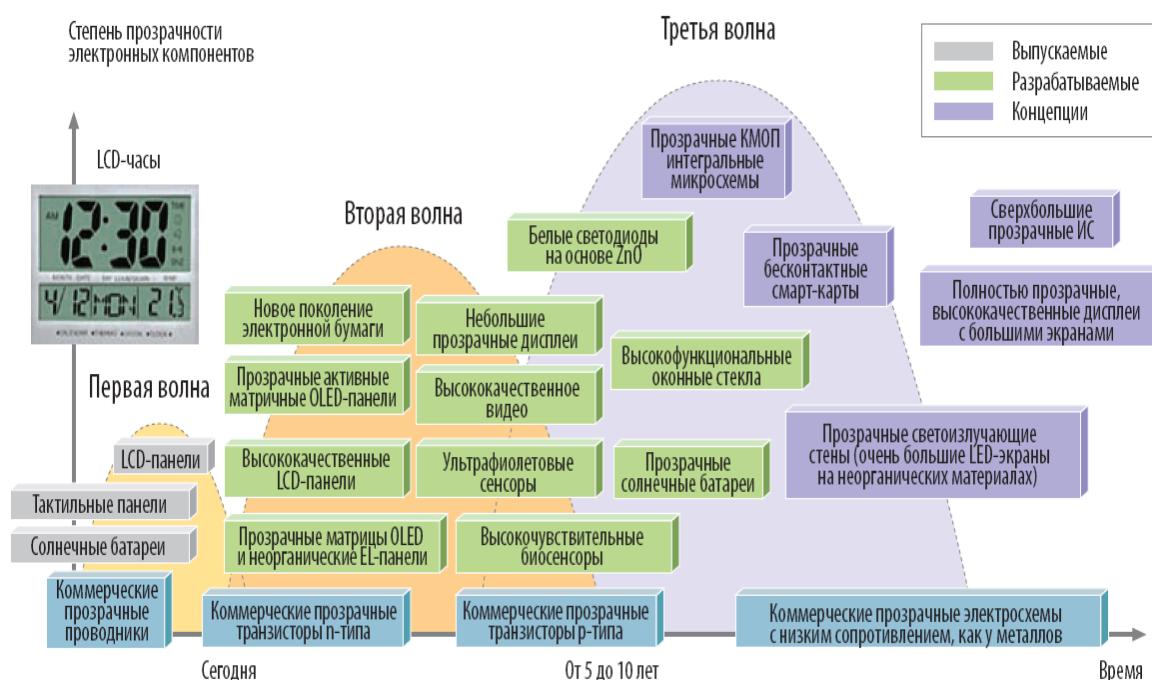


Рисунок 2.1 – Этапы развития прозрачной электроники [8]

В разработках новых материалов и устройств для прозрачной электроники на сегодняшний день принимают участие ведущие компании мира: LG Electronics (Южная Корея), Hewlett-Packard (США), Canon (Япония), Samsung Electronics (Южная Корея), Toppan Printing (Япония) и другие.

Наиболее широко исследуемыми и используемыми в электронике прозрачными проводными оксидными материалами (ППО) является  $\text{In}_2\text{O}_3$ ;  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ ;  $\text{ZnO}$ ;  $\text{SnO}_2$ . Первые три из упомянутых выше материала, имеют n-тип проводимости и являются сильно вырожденными полупроводниками, то есть концентрация электронов значительно превышает эффективную плотность состояний в зоне проводимости. Поэтому, с точки зрения создания барьерных структур, необходимо получать пленки с p-типом проводимости. Прозрачный проводящий оксидный материал p-типа является относительно новым феноменом и их проводимость значительно ниже по сравнению с аналогичными материалами n-типа проводимости. ППО p-типа характеризуются также очень низкой подвижностью носителей заряда, обычно ниже  $\sim 1 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ , в то время как для прозрачного оксида n-типа подвижность носителей может достигать  $\sim 10 - 40 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$  [1].

Благодаря высокой прозрачности в видимой области спектра, низкому удельному сопротивлению, а также временной стабильности этих параметров оксид индия и олова широко используется для производства оптоэлектронных приборов, тонкопленочных солнечных элементов, светоизлучающих диодов и т.п. ИТО является прямозонным полупроводником n-типа проводимости. Получение тонких пленок ИТО осуществляется следующими методами: газофазным осаждением, магнетронным распылением, золь-гель методом, послойным атомным осаждением и др. [10 – 13].

Однако такие методы сопровождаются высокотемпературными процессами осаждения (до  $500^\circ\text{C}$ ) или дальнейшим отжигом свежесоздаваемых пленок (при температуре  $700^\circ\text{C}$ ).

Это условие накладывает определенные ограничения, когда тонкие пленки ИТО надо нанести на термочувствительные подложки либо гибкие материалы. Поэтому разработка низкотемпературных методов получения тонких пленок ИТО является актуальной проблемой в современном оптоэлектронном материаловедении.

Таблица 2.1 – Свойства ТСО материалов [13]

Материал	ZnO	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SnO <sub>2</sub>
Ширина запрещенной зоны E <sub>g</sub> (eV)	3,75	3,7	3,4
Температура плавления (°C)	~2000	>1930	1975
Теплота образования (eV)	9,7	6,0	3,6
Плотность (г/см <sup>3</sup> )	7,12	6,99	5,67
Диэлектрическая постоянная	9	9	8,1
Эффективная масса электрона m/me	0,3	0,28	0,28
Легирующие примеси	Sn, Ti, Zr, F, Cl	Sb, F, (As, P), Cl	B, Al, In, Ga, Si, Sn, F, Cl
Кристаллическая структура	Кубич.	Тетрагон.	Гексагон.
Параметр решетки (нм)	a: 1,012	a: 0,474 c: 0,319	a: 0,325 c: 0,5207
Тепловое расширение α (300 K) (K <sup>-1</sup> )	6,7	C: 3,7 ⊥C: 4,0	C: 2,92 ⊥C: 4,75
Температура плавления металла (°C)	157	232	420

Прозрачные проводящие оксиды характеризуются широкой величиной запрещенной зоны [13], больше 3 эВ, что и обуславливает высокую прозрачность в видимом диапазоне спектра. Как типичные представители оксидных материалов они могут проводить ток как за счет собственных носителей заряда (источником которых являются например

дефекты) или примесных носителей заряда (источником которых являются легирующие добавки).

Некоторые из свойств оксида цинка, олова и индия приведены в табл. 2.1. Если эти осажденные материалы не содержат внутренних дефектов решетки или специально введенных легирующих добавок, то их удельное сопротивление достигает величины порядка  $10^7 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Понижение сопротивления может быть достигнуто двумя способами:

- формированием кислородных вакансий или металлических атомов в узлах кристаллической решетки (внутренние дефекты материала);
- легированием металлами с одним дополнительным электроном проводимости в узлах кристаллической подрешетки или галогенами с одним отсутствующим электроном в узлах кристаллической подрешетки кислорода (легирующие примеси).

Первый случай может быть реализован за счет точного контроля за парциальным давлением кислорода и скорости осаждения. Вторым способом является реакция восстановления оксида после нанесения, например, отжиг в вакууме или в атмосфере, содержащей водород [14]. Следует заметить, что такие пленки имеют не достаточно хорошие для практического применения свойства, а именно: высокое удельное сопротивление (около  $10^{-2} - 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ), эти пленки не устойчивы в условиях окружающей среды из-за возможного окисления пленок, особенно при повышенных температурах. Таким образом, для осаждения прозрачных ТСО покрытий используют легирующие добавки (табл.2.1).

На самом деле в процессе нанесения оксидных пленок, легированных примесями, методами реактивного и нерективного распыления имеют место оба механизма легирования. Так, при увеличении парциального давления кислорода в процессе осаждения легирующие примеси в узлах металлической подрешетки окисляются и теряют свой легирующий эффект [14-16].

Следующей существенной вехой в развитии прозрачной электроники после внедрения прозрачных электродов стала разработка тонкопленочного транзистора. Тонкопленочный транзистор – это транзистор, толщина которого составляет 0,1-0,01 мкм. В первых TFT-дисплеях использовался селенид кадмия, который характеризовался высокой подвижностью электронов. Такие транзисторы имели высокую плотность тока. С течением времени был осуществлен переход на поликристаллический и аморфный кремний.

Технология создания TFT довольно сложная. Главные трудности в этой технологии связаны с достижением приемлемого процента выхода годных изделий, поскольку количество используемых в дисплеях транзисторов очень велико. Например, монитор с разрешением 800х600 пикселей и только с тремя цветами имеет 1440000 отдельных тонкопленочных транзисторов.

Структура пикселя на основе TFT имеет следующий вид: на стекле один за другим располагают три цветных фильтра (красный, зеленый и синий). При этом каждый отдельно взятый пиксель представляет собой комбинацию трех цветных ячеек (субпиксельный элемент) (рис.2.2). Размер точки для 15,1-дюймового дисплея TFT (1024х768) примерно равна 0,3 мм, а для 18,1-дюймового дисплея TFT - около 0,28 мм [17].

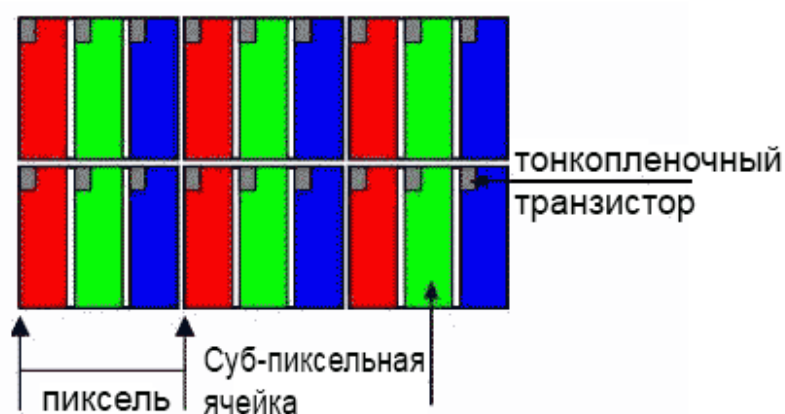


Рисунок 2.2 – Структура пикселя в TFT мониторе [17]



Появление прозрачных дисплеев на основе органических светодиодов (OLED) поставило задачу разработки прозрачных транзисторов для систем коммутации, когда приборные структуры создаются на гибкой прозрачной подложке. Преимущества приборов этого направления – малая толщина, малый вес, лучшие эргономика и характеристики по сравнению с уже имеющимися устройствами. TFT на аморфном кремнии не подходят для производства панелей высокого разрешения на дешевой пластиковой подложке. Разрабатываются органические TFT, также имеют низкую подвижность ( $\mu < 1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ ), но могут наноситься при меньших температурах, что дает неплохую перспективу. И, наконец, TFT на основе металлооксидов демонстрируют на порядок выше подвижность ( $10\text{--}50 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ ) по сравнению с аморфным кремнием и могут изготавливаться при температурах, близких к комнатной.

Высокая подвижность носителей зарядов в металлооксидных TFT делает их пригодными для дисплеев высокого разрешения – такие транзисторы можно непосредственно интегрировать в активные матрицы и схемы с интегрированным управлением на одной и той же пластиковой подложке, что позволяет снизить цену и производить более функциональные дисплеи. Кроме этого, в металлооксидных TFT есть и другие преимущества, например возможность нанесения при комнатной температуре, высокая прозрачность в видимом диапазоне длин волн, большая гладкость и т.д. Так же их можно использовать при создании гибких дисплеев.

Когда эта технология будет реализована в промышленных масштабах, она не только заменит существующие TFT на аморфном кремнии в жидкокристаллических мониторах, но откроет новые перспективы развития электроники – дешевая электронная бумага, индикация на ветровом стекле автомобиля, сверхкомпактные планшеты, прозрачные смартфоны – в конце концов изменит всю дисплейную электронику.

Возможные направления развития тонкопленочной технологии представлены на рис.2.3. Видно, что пленки можно наносить на гибкие

пластиковые или жесткие стеклянные прозрачные подложки. При создании таких транзисторов возможно изменение профиля проектируемого изделия, положение затвора, состав тонких пленок, осаждаемых и технологию производства.

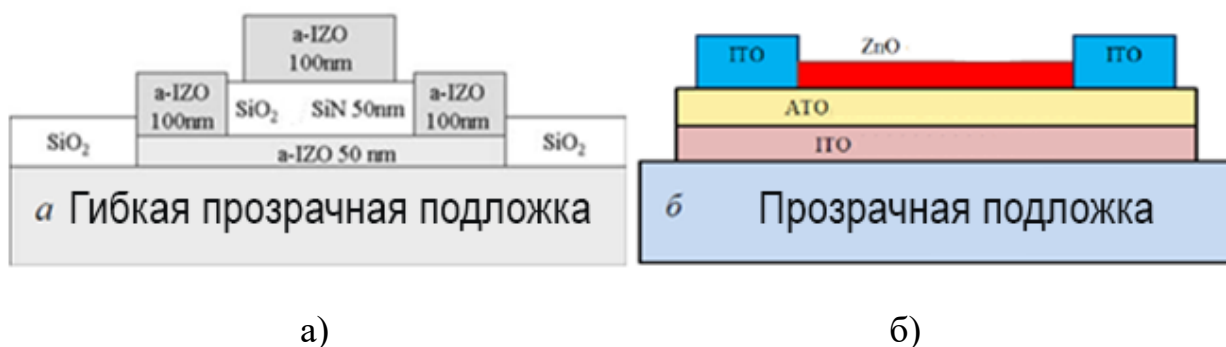


Рисунок 2.3 – Прозрачные тонкопленочные полевые транзисторы на основе металлооксидных полупроводников: а) TFT с верхним расположением затвора на гибкой прозрачной подложке; б) TFT с нижним расположением затвора на стекле [17]

Таким образом, прозрачные оксиды металлов используются в дисплеях как электроды либо как тонкопленочные транзисторы. При их использовании в TFT на передний план выходят высокая подвижность, большая электропроводность, сильная прозрачность в видимом диапазоне. Дисплеи на аморфных или нанокристаллических полупроводниковых оксидах р-типа, таких как ZnO, ZTO (оксид цинка-олова), IZO (оксид индия-цинка), ITO (оксид индия-олова) и т.д., демонстрируют большую подвижность носителей заряда даже при нанесении пленок при комнатной температуре.

Таким образом, металлооксидные тонкопленочные полевые транзисторы являются перспективными приборами для систем коммутации прозрачных дисплеев, в том числе изготавливаемых на гибких подложках [17].

По оценке компании NanoMarkets, занимающейся аналитическим изучением мирового рынка в области энергетики, объем использования

прозрачных проводящих оксидов в дисплеях, фотовольтаике и осветительных устройствах достиг в 2015 году 9.4 биллиона долларов [18].

Оксид индия, легированный оловом, несмотря на достаточно высокую стоимость (10000\$ за 1кг) будет широко применяться даже в случае дальнейшего увеличения цены, например, из-за низкой распространенности в природе индия. По оценке компании NanoMarket рынок стеклянных подложек с ИТО покрытием достигнет 8 биллионов долларов, а продажи чернил и пасты с ИТО достигнет 600 000 000 долларов. В связи с этим актуальной является задача разработка материала, электропроводимость и прозрачность которого приближались бы к ИТО, однако по стоимости был бы намного ниже.

Особенно это важно для производителей сенсорных экранов. Рынок сенсорных дисплеев оценивается на сегодня в 400 000 000 \$. Существенно то, что требования к оксидным покрытиям этих дисплеев несколько иные. Они не столь высоки по таким характеристикам, как электропроводимость и оптическая прозрачность, но очень важной становится устойчивость и упругость материала.

Кроме того, осаждение этого материала происходит при высоких температурах, что недопустимо для гибких подложек дисплеев. Поэтому оксид цинка является одним из возможных кандидатов по замене ИТО. Безусловно, наиболее важным вопросом на текущий момент является получение ZnO дырочного типа электропроводности [1].

## 2.1. Устройства отображения информации

На сегодняшний день тонкие пленки в устройствах отображения информации используются довольно широко. Началом использования прозрачных пленок в дисплеях можно считать нанесение прозрачных проводников для пассивной системы управления пикселями, что использовалось в первых LCD дисплеях. Далее были разработаны тонкопленочные прозрачные транзисторы, которые составили основу

активной системы управления пикселями, что используется сейчас в LCD с активной матрицей и AMOLED дисплеях. Относительно новыми разработками являются электронная бумага и полностью прозрачные дисплеи небольшой площади. В будущем планируется внедрить интегральные схемы на стекло и наделить его функциями дисплея, что выльется в разработку полностью прозрачных дисплеев большой площади, а также использование стекла в качестве экрана для автомобилей, шлемов, контактных глазных линз и т.д.

Рассмотрим жидкокристаллические дисплеи (LCD). Жидкий кристалл (ЖК) – это агрегатное состояние вещества, характеризующееся, как свойствами жидкости (текучестью, вязкостью, поверхностным натяжением), так и твердого тела (анизотропией оптических и электрических параметров). Похожие свойства обусловлены, с одной стороны, тем, что оси или плоскости соседних молекул ЖК оказываются практически параллельными, но, с другой стороны, центры масс этих молекул не образуют периодической решетки, а располагаются хаотичным образом в пространстве и при этом могут свободно перемещаться [14]. Устройства этого типа одни из первых, составили конкуренцию электронно-лучевой трубке в системах отображения информации.

Сам дисплей состоит из LCD-матрицы, которая представляет собой две стеклянные пластины, между которыми располагаются жидкие кристаллы, источника света для подсветки, конструкционных материалов.

Каждый пиксель LCD-матрицы содержит слой молекул жидких кристаллов между двумя прозрачными электродами, и двухполяризационных фильтров, плоскости поляризации которых (как правило) перпендикулярны (рис.2.4). Если бы жидких кристаллов не было, то свет, пропускаемый первым фильтром, практически полностью блокировалось бы вторым фильтром.

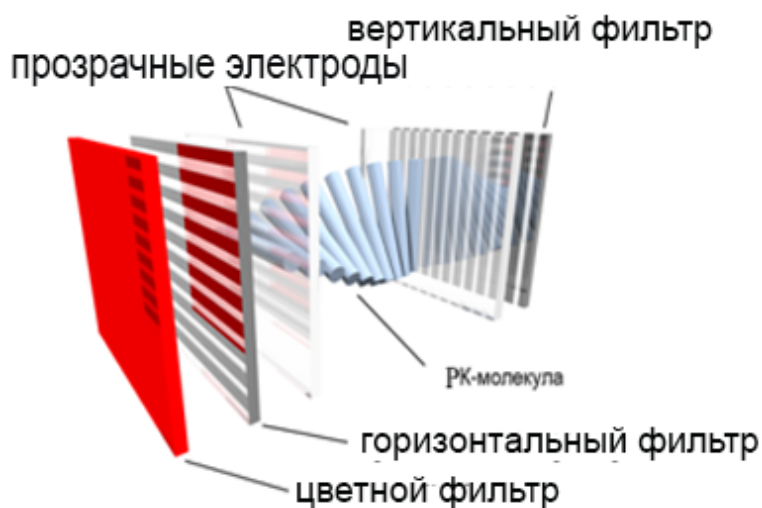


Рисунок 2.4 – Структура субпикселя LCD-дисплея с TN-матрицей [17]

Поверхность электродов, контактирующая с жидкими кристаллами, специально обработана для начальной ориентации молекул жидкого кристалла в одном и том же направлении. В TN-матрице эти направления должны быть взаимно перпендикулярны, что обеспечивает винтовую структуру при отсутствии приложенного напряжения. Винтовая структура ЖК преломляет свет так, что плоскость его поляризации поворачивается и через второй светофильтр свет проходит без потерь. В таком случае ячейка является прозрачной, если не принимать во внимание потери части света на входе такой системы.

Когда к электродам прикладывается напряжение, то вследствие эффекта Фредерикса, молекулы ЖК стремятся выстроиться в направлении электрического поля, искажая винтовую структуру. Когда напряжение отключается, молекулы ЖК возвращаются в исходное положение – винтовую структуру. При определенном напряжении все молекулы становятся параллельными, обеспечивая тем самым непрозрачность структуры. Изменяя напряжение по величине, управляют степенью прозрачности пикселя.

Преимущества таких матриц – самый низкий время отклика и невысокая себестоимость. Недостатки – невысокая цветопередача и маленькие углы обзора. Кроме того, из-за неисправности электрода или

транзистора, на которые подаются напряжения управления, пиксель светится белым. Такой битый пиксель более заметен на экране, чем черный пиксель.

Для избавления от указанных недостатков была разработана технология IPS (англ. In-plane switching, что дословно означает переключение в плоскости). Главное отличие IPS-матриц от TN состоит в том, что в исходном состоянии все кристаллы расположены в одной плоскости, параллельно плоскости матрицы (рис.2.5).

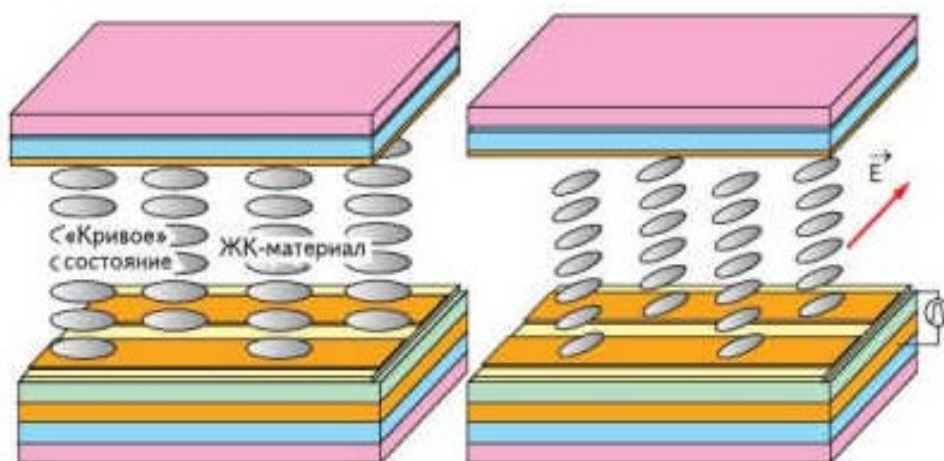


Рисунок 2.5 – Принцип действия LCD-дисплея с IPS-матрицей [17]

Это достигается благодаря имеющимся в верхней и нижней ориентирующей полимерной пленке параллельных борозд. В результате наличия скрещенных поляризаторов свет сквозь такую структуру не пройдет, потому отображение черного цвета близко к идеалу. При приложении напряжения вследствие эффекта Фредерикса осуществляется поворот всех молекул ЖК одновременно, для этого на нижней стороне расположили по два дополнительных электрода на каждую ячейку. В зависимости от величины приложенного напряжения кристаллы могут повернуться на угол до 90 градусов. Преимущества такой технологии – увеличенные углы обзора до 178°, а также высокая контрастность и цветопередача – это единственные пока мониторы, которые передают полную глубину цвета RGB – 24 бита, по 8 бит на канал. Кроме того, при выходе из строя транзистора управления

битый пиксель на панели IPS будет не белым, а черным. Недостаток – низкий уровень времени отклика и ниже яркость [17].

Рассмотрим дисплеи на органических светодиодах (OLED – Organic Light Emitting Diode). Тонкие многослойные структуры, состоящие из нескольких слоев полимера, являются основой для создания органических светодиодов (рис. 2.6).

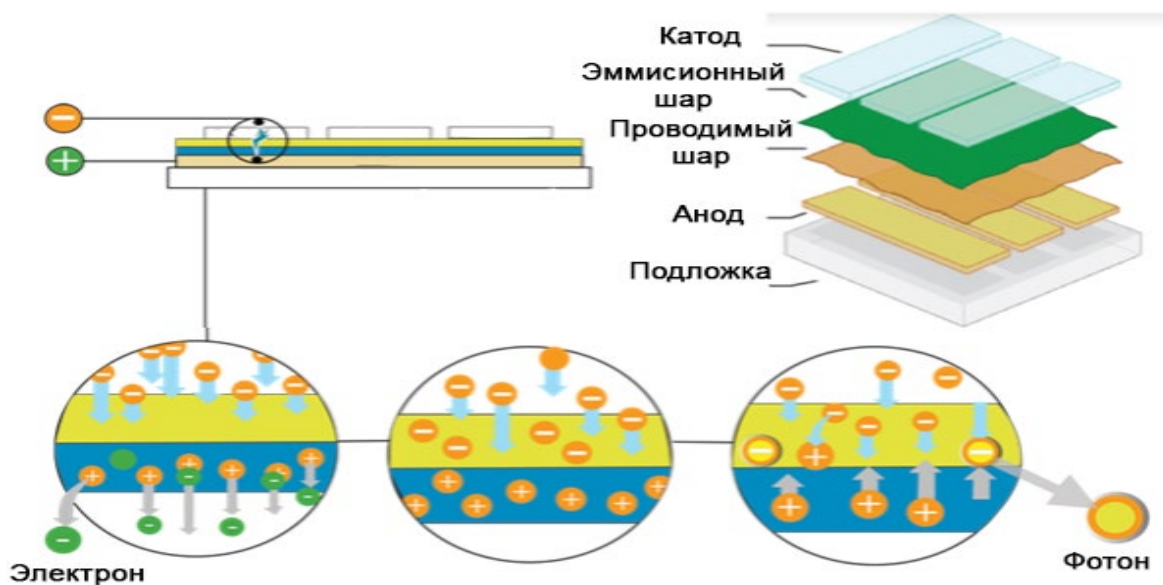


Рисунок 2.6 – Структура и принцип действия OLED-дисплеев [19]

В таком дисплее ток протекает от катода до анода при подаче на анод положительного напряжения. При этом катод отдает электроны в эмиссионный слой, а анод забирает электроны из проводящего слоя. Иными словами анод отдает дырки в проводящий слой. В результате эмиссионный слой заряжается отрицательно, а проводящий – становится положительным.

Под действием электростатических сил электроны и дырки притягиваются и при встрече рекомбинируют. Поскольку процесс рекомбинации имеет место ближе к эмиссионному слою, то именно там и наблюдается свечение. Это происходит так потому, что в органических полупроводниках дырки обладают большей подвижностью, нежели электроны.

В результате процесса рекомбинации получается уменьшение энергии электрона, которое сопровождается выделением электромагнитного излучения в области видимого света. Поэтому данный слой и называется эмиссионным.

Следует отметить, что такие приборы не работают при подаче на анод отрицательного относительно катода напряжения. В этом случае дырки и электроны движутся в противоположных направлениях и рекомбинация не происходит.

Для изготовления анода обычно используется оксид индия, легированный оловом, поскольку этот материал достаточно прозрачный для видимого света и к тому же имеет высокую работу выхода. Последний параметр обеспечивает эффективную инжекцию дырок в полимерный слой прибора.

Катод выпускают из таких металлов, как алюминий и кальций, поскольку оба этих металла имеют низкую работу выхода. Это обстоятельство приводит к инжекции электронов в полимерный слой [18].

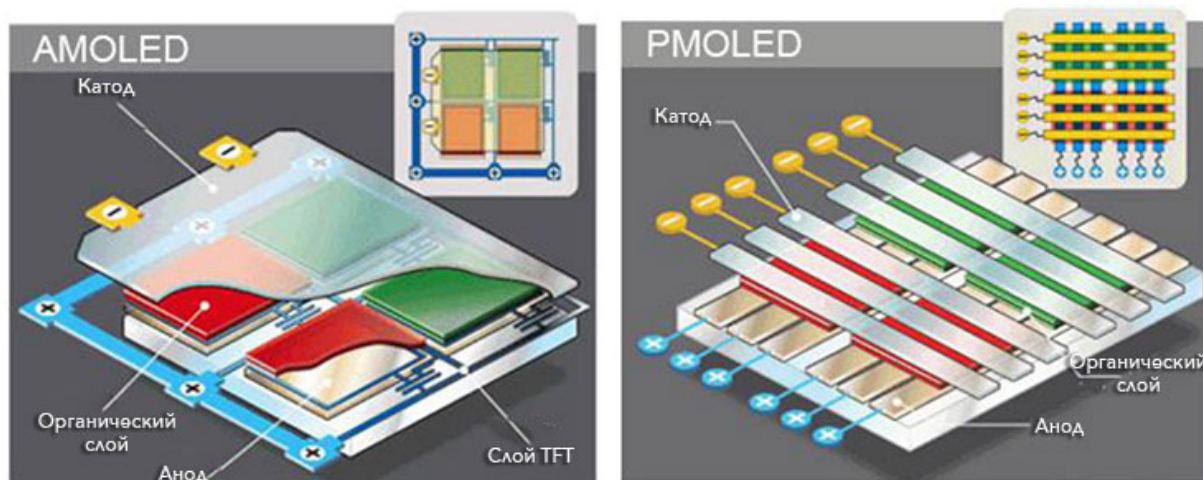
На сегодняшний день разработаны два вида OLED-дисплеев – PMOLED и AMOLED, разница между которыми состоит в способе управления матрицей пикселей. Так, система управления может быть либо с пассивной матрицей (PM), или с активной матрицей (AM).

В PMOLED-дисплеях (рис.2.7) используются контроллеры развертки изображения на строки и столбцы. Чтобы активировать точку на экране, надо подать напряжение соответствующую строку и столбец и в результате на пересечении этой строки и столбца пиксель будет излучать свет. За один такт можно включить только один пиксель. Поэтому чтобы излучал свет весь монитор, требуется достаточно быстро подавать сигналы на все пиксели путем перебора всех строк и столбцов матрицы.

В AMOLED-дисплеях (рис.2.7) каждый пиксель управляется непосредственно, поэтому они могут быстро воспроизводить изображения. Как и в случае ЖК-мониторов, для управления каждой ячейки используются



транзисторы, которые запоминают информацию, необходимую для обеспечения светимости пикселя.



а)

б)

Рисунок 2.7 – Схемы управления OLED дисплеем: а) активная матрица (AMOLED) [19], б) пассивная матрица (PMOLED)

Управляющий сигнал подается на конкретный транзистор, благодаря чему ячейки обновляются довольно быстро. Используется технология TFT, которая базируется на аморфном либо поликристаллическом кремнии. Для этого создается массив тонкопленочных кремниевых транзисторов в виде матрицы, который далее вводится на подложку под органический слой дисплея. Производство AMOLED-дисплеев имеет значительную стоимость из-за сложную схему управления пикселями. Для сравнения в PMOLED-дисплеях для управления пикселями достаточно простого контроллера.

Преимущества OLED-дисплеев по сравнению с ЖК-дисплеями: отсутствие подсветки, высокий контраст, меньшие габариты и вес, отсутствие углов обзора, быстрый отклик, более качественная цветопередача, низкое энергопотребление при той же яркости, возможность создания гибких экранов.

Относительно новой разработкой в этой отрасли является электронная бумага (рис.2.8) (англ. e-paper, electronic paper) или второе название электронные чернила (англ. e-ink, electronic ink). Данная технология

отображения информации основана на явлении электрофореза. В отличие от LCD мониторов, у которых формирование изображения осуществляется напросвет, электронная бумага дает изображение в отражённом свете как стандартная бумага. Кроме того, она может сохранять изображение текста и рисунков в течение длительного времени, не потребляя при этом электрической энергии, а затрачивая её только на смену изображения [22].

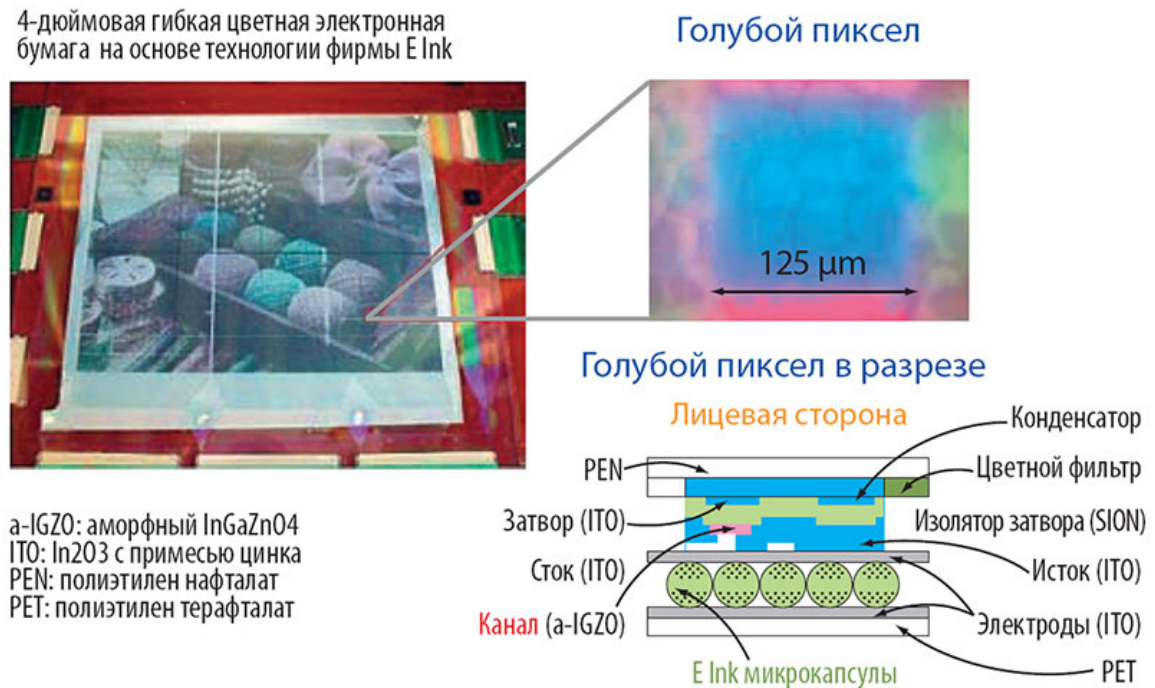


Рисунок 2.8 – Вид сверху и структура цветной электронной бумаги на основе технологии E Ink [8]

Электронная бумага была впервые разработана компанией Херох (США) в 1970-х годах. Первая электронная бумага состояла из полиэтиленовых сфер от 20 до 100 мкм в диаметре. Каждая из сфер содержала отрицательно заряженную половину чёрного цвета и положительно заряженную половину белого цвета. Полярность приложенного напряжения на каждую пару электродов задавала, какой стороной – белой либо черной – повернется сфера, обеспечивая тем самым белый или чёрный цвет пикселя на мониторе. Эти сферы размещаются в прозрачный силиконовый лист, который

наполняют специальным маслом так, чтобы сферы свободно могли двигаться [23].

Позже была разработана другая разновидность электронной бумаги. В микрокапсулы, заполненные окрашенным маслом, помещаются электрически заряженные белые частички. Проводники, расположенные внизу, совершали управление, обозначая тем самым, будут ли белые частички вверху капсулы или внизу [24]. Данная технология схожа с электрофоретической технологией отображения информации, однако использование капсул позволило сделать монитор на гибких пластиковых листах вместо стеклянных панелей.

Предполагаемое применение включает электронные книги, уличные плакаты, электронные ценники, цифровые номера.

Преимуществом электронной бумаги можно назвать большее время автономной работы по сравнению с прочими экранами. Монитор на основе электронной бумаги потребляет электроэнергию лишь при перелистывании страниц, тогда как типичный LCD-экран тратит электроэнергию в постоянном режиме. В 2013 году было проведено исследование, которое показало, что чтение на жидкокристаллическом мониторе вызывает в большей степени усталость глаз, чем книги на основе электронной бумаги.

К недостаткам следует отнести то, что на сегодня мониторы из электронной бумаги характеризуются большим временем обновления, если сравнить например с LED-дисплеями. Это не позволяет использовать сложные интерактивные элементы интерфейса (анимированные меню и указатели мыши, скроллинг). Ещё одним недостатком этой технологии является подверженность экрана механическим повреждениям.

Еще одним современным достижением прозрачной электроники являются разработки полностью прозрачных экранов небольшой площади. Так, в классическом органическом дисплее прозрачным является только анод. Если прозрачным изготовить и анод, можно получить полностью прозрачный экран (Transparent OLED – TOLED). Подобные экраны уже

изготовлены компаниями Samsung и LG (рис.2.9). Следует отметить, что их прозрачность не влияет на восприятие картинки, потому что сами OLED характеризуются повышенной яркостью. В классическом органическом дисплее в качестве подложки используется стекло, заменив его на гибкий материал, можно получить гибкие дисплеи (flexible OLED – FOLED), которые можно згинаты однократно или многократно и прототипы таких дисплеев также уже изготовлены (Sony) (рис.2.10).

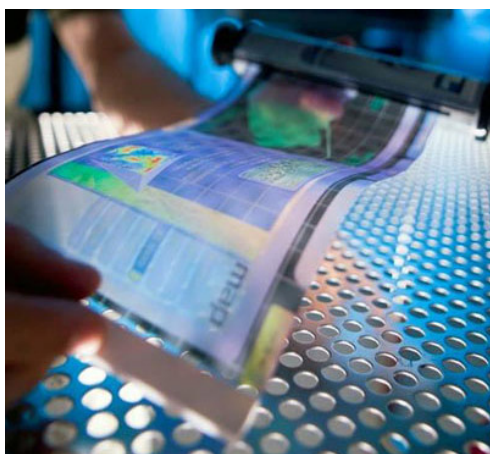


Рисунок 2.9 – Прототип гибкого дисплея FOLED (Sony)



Рисунок 2.10 – Прототип ноутбука с прозрачным дисплеем TOLED (Samsung)

Ожидается, что скоро можно будет встраивать прозрачные электронные схемы в окна и наделять их функциями дисплеев. Например, на защитном шлеме военных можно будет получать информацию о местонахождении и маршруте движения, прогнозе погоды и т.д. Или же лобовое стекло машины можно будет превратить в прозрачный монитор и получить оперативную информацию о маршруте движения либо о состоянии здоровья водителя либо машины. При желании можно будет воспроизводить видео на окнах, автомобильных ветровых стеклах или даже на контактных глазных линзах, и соответствующие технологии уже разрабатываются [8].

## 2.2. Сенсорные системы

Тонкие прозрачные пленки давно используются в различных сенсорах и сенсорных системах. Первым массовым применением тонких пленок в прозрачной сенсорике можно назвать тактильные сенсоры в мобильных телефонах и платёжных терминалах. Сегодня тонкопленочные прозрачные сенсорные материалы широко применяется для разработки так званых “умных окон”, которые работают на термо-, электро- и фотохромном эффектах. В перспективе планируется внедрить эти разработки в технологию “Умный дом”.

Сенсорный экран – это экран, реагирующий на прикосновения к нему, т.е. экран, который содержит тактильные датчики [25]. На сегодняшний день существует множество различных типов сенсорных экранов, которые работают на разных физических принципах. Резистивный сенсорный экран представляет собой стеклянную панель с гибкой пластиковой мембраной, на которые нанесено резистивное покрытие. Для изоляции проводящих поверхностей пространство между стеклом и мембраной заполняют микроизоляторами. Когда на экран нажимают, панель и мембрана замыкаются, и контроллер с помощью АЦП регистрирует изменение сопротивления и преобразует его в координаты прикосновения (X и Y). Резистивные сенсорные экраны имеют низкую стоимость и являются стойкими к разного рода загрязнениям. Недостатками резистивных экранов являются низкое светопропускание, низкая долговечность и недостаточная стойкость (плёнку легко повредить).

В матричных сенсорных экранах конструкция аналогична резистивным экранам, но немного упрощенная. На стеклянные подложки наносятся горизонтальные проводники, а на мембрану – вертикальные. В результате прикосновения к экрану проводники касаются один другого, а контроллер определяет, какие именно проводники коснулись. Далее эта информация

поступает в микропроцессор. Недостаток – низкая точность. Достоинство – простота и дешевизна.

В поверхностно-ёмкостных сенсорных дисплеях на стеклянную панель наносят прозрачный проводящий материал, например, ИТО, на который подают небольшое переменное напряжение. Если к экрану прикоснуться пальцем возникает утечка тока. И чем ближе находится палец к электроду, тем меньшим будет сопротивление дисплея, а значит, сила тока больше. Ток со всех четырёх углов экрана регистрируется соответствующими датчиками и передаётся в контроллер. Ёмкостные сенсорные экраны имеют высокую надежность, не пропускают жидкости и нечувствительны к токонепроводящим загрязнениям. Однако эти экраны широко применяются только в местах, которые закрыты от непогоды. Кроме всего прочего, эти экраны реагируют только на прикосновение открытой от перчатки руки.

В проекционно-ёмкостных сенсорных экранах на внутренней стороне стекла сформирована сетка из электродов. Каждый электрод с телом человека образует конденсатор. Электронные устройства измеряют ёмкость полученного конденсатора. Такие экраны достаточно долговечны. На проекционно-ёмкостных экранах используют довольно толстое стекло, обеспечивая тем самым большую износоустойчивость. На непроводящие загрязнения не реагируют, проводящие легко подавляются. Проекционно-ёмкостные сенсорные экраны достаточно широко применяются в мобильных телефонах, электронных стендах и вывесках, даже тех, которые находятся в реальных погодных условиях.

Умное стекло (англ. “smart window”) – это композит из слоев стекла и различных химических материалов и являет собой светопрозрачную архитектурную конструкцию (окно, перегородку, дверь), которая изменяет свои оптические свойства (матовость, коэффициент пропускания света или коэффициент поглощения тепла) при изменении внешних условий. Такими условиями являются: изменение светового потока (основывается на явлении



фотохромизма), температуры (термохромизм), электрического напряжения (электрохромизм).



Рисунок 2.11 – Пример использования смарт-стекла [8]

Области использования смарт-стекла: внутренние перегородки и двери в офисах, банках, зонах отдыха и примерочных в магазинах; витрины и вывески в рекламной индустрии; заслонки иллюминаторов самолета (Boeing 787 Dreamliner); крыши автомобилей (Ferrari 575 M Superamerica).

Кроме того, умные стекла могут содержать дополнительные датчики и обеспечивать следующие функции:

- автоматическое открывание-закрывание окон (оснащены таймером либо датчиком для проветривания: по сигналу датчика дождя окна закрываются, по прошествии определенного времени, отведенного на проветривание, окна закрываются).
- функция самоочистки;
- функция электрообогрева (поверхность данных окон плавно обогрывается и не запотевает).

Если говорить о преимуществах таких окон, то среди них можно отметить: такие конструкции могут поглощать ультрафиолетовое и инфракрасное излучение, позволят не тратиться на лишнее кондиционирование помещения, удерживать тепло, повышая тем самым энергоэффективность зданий.

### 2.3. Тонкопленочная фотовольтаика

Применение тонких прозрачных пленок в фотовольтаике началось с покрытием поверхности солнечного элемента антиотражающей пленкой ИТО, которая во втором поколении солнечных элементов играет также роль прозрачного проводника при реализации контактной системы для полностью прозрачных ФЭП. В будущем планируется объединить тонкопленочную фотовольтаику с архитектурным дизайном небоскребов и других прозрачных зданий и конструкций для решения проблем их энергообеспечения.

В фотовольтаике слои прозрачных проводящих оксидов наносятся как для согласования коэффициентов преломления, так и для улучшения токосъема. И кроме того, в последнее время эти материалы используются в качестве диффузионного барьера при создании ФЭП [26].

В табл. 2.2 собраны условия, которым должны отвечать ППО для тыльных и фронтальных контактов в конструкциях солнечных элементов на основе моно- и поликристаллического кремния, а также отражающих покрытий для p-i-n и n-i-p-типа.

На сегодняшний день, объем производства ФЭП на основе монокристаллического и поликристаллического Si, в структуре которых тонких пленки играют роль антиотражающего покрытия либо электрода, составляет 83%. Во всех конструкциях других типов солнечных элементов, имеющих соответственно 17% промышленного производства, присутствуют пленки проводящих оксидов металлов как функциональных слоев (рис.2.12).

Таблица 2.2 – Требования к проводящим прозрачным оксидам, используемым в солнечных элементах

Структура ФЭП	Фронтальный ППО	Тыльный ППО



p-i-n	<p>-низкое поверхностное удельное сопротивление (<math>&lt; 10 \text{ Ом}/\square</math>);</p> <p>-высокое оптическое пропускание в диапазоне 350 -1100 нм;</p> <p>-большая поверхностная шероховатость (5-200 нм).</p>	<p>- низкое поверхностное удельное сопротивление, если отражатель непроводящий;</p> <p>- удельное сопротивление не имеет ограничений, если отражатель проводящий;</p> <p>- высокое оптическое пропускание (<math>&gt; 80 \%</math>) в диапазоне 650-1100 нм для однопереходного СЭ, в диапазоне 350-1100 нм для tandemного микроморфного СЭ.</p>
n-i-p	<p>-низкое поверхностное удельное сопротивление (<math>&lt; 10 \text{ Ом}/\square</math>);</p> <p>-высокое оптическое пропускание (<math>&gt; 80 \%</math>) в диапазоне 350-1100 нм</p> <p>-поверхностная наношероховатость: не имеет ограничений (шероховатость частично задается поликристаллическим слоем Si).</p>	<p>- низкое поверхностное удельное сопротивление, если отражатель непроводящий;</p> <p>- удельное сопротивление не имеет ограничений, если отражатель проводящий;</p> <p>- высокое оптическое пропускание (<math>&gt; 80 \%</math>) в диапазоне 650-1100 нм для однопереходного СЭ, в диапазоне 350-1100 нм для tandemного микроморфного СЭ.</p> <p>-поверхностная шероховатость не имеет ограничений, она задается текстурой тыльной стороны подложки.</p>

Сюда относят солнечные элементы на основе таких материалов: аморфного кремния (a-Si:H), микрокристаллического кремния ( $\mu\text{c-Si:H}$ ), теллурида кадмия (CdTe), на основе CIS соединений ( $\text{Cu(InGa)Se}_2(\text{S})$ ), красителей и органики. В среднем КПД таких пленочных структур составляет 6-8% и их срок службы рассчитан примерно на 20 лет. Основные преимущества кремниевых пленок для создания ФЭП:

- запасы кремния достаточно велики;
- кремний не токсичен;
- использование низких температур в процессе создания, что позволяет использовать недорогие материалы для подложек (стекло и пластмассу);
- возможность осаждать на большие площади [28].

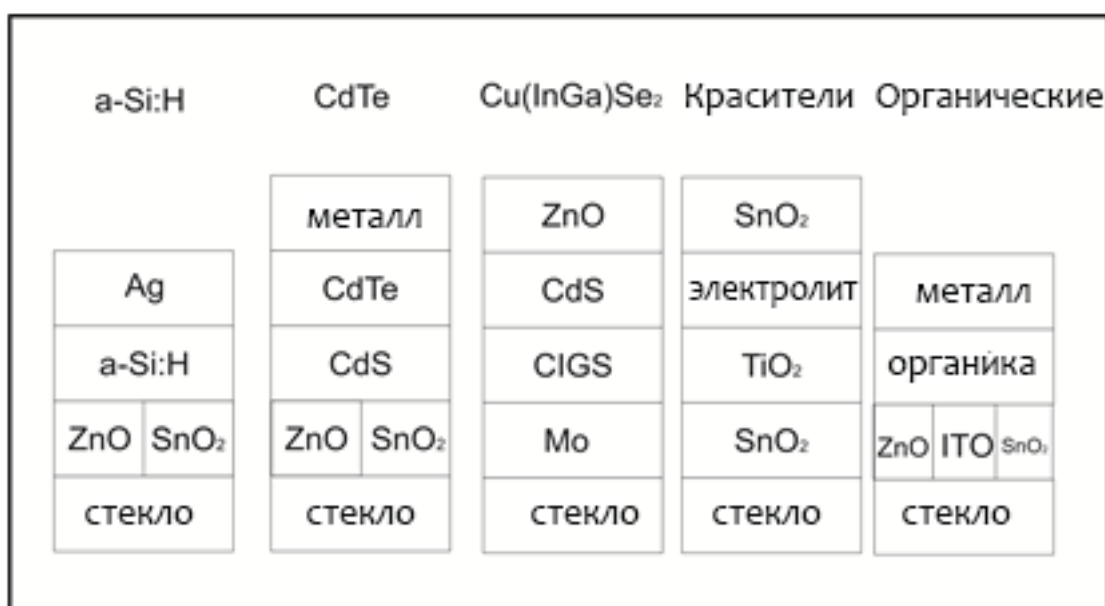


Рисунок 2.12 – Разновидности структур тонкопленочных солнечных элементов с прозрачными оксидными материалами [27]

Тонкие пленки ITO, полученные методом магнетронного распыления, привлекают внимание исследователей благодаря уникальному сочетанию низкой удельной электропроводности и высокой прозрачности в видимом диапазоне.

Известно, что почти половина (около 40%) с потребляемой энергии идет на обслуживание жилых и офисных зданий (бытовая техника, обогрев и т.д.). Поэтому все большее внимание в настоящее время уделяется архитектурным проектам, которые способны самостоятельно обеспечиваться электроэнергией. Как правило, для того, чтобы превратить максимально большое количество солнечного света в необходимую энергию, разрабатываются специальные стратегии архитектурного дизайна (естественная вентиляция, солнечное отопление и охлаждение, естественное освещение).

Фотоэлектрическими компонентами можно заменить частично или полностью некоторые элементы здания (прозрачные крыши, специальные окна), а также создавать новые и эстетически внедрять их в дизайн здания. Фотоэлектрические генераторы энергии могут быть внедрены как при постройке зданий, так и в уже готовых зданиях.

Главные трудности в использовании фотовольтаики – правильное внедрение в архитектуру и сохранение ее эстетичности дальнейшем. Благодаря исследованиям в солнечной энергетике в недавнем прошлом, а также новой заинтересованности общества вопросам энергосбережения, фотоэлементы превратились из функционального элемента в основной компонент архитектуры многих новых зданий, а новый статус фотовольтаики создает новый архитектурный стиль и рынок спроса. По сути тонкие пленки являются единственной технологией, способной удовлетворить требования самых передовых архитектурных проектов, при которых здания выглядят, как живые организмы. Предполагается, что архитектурные строения будут самостоятельно обеспечиваться электроэнергией.

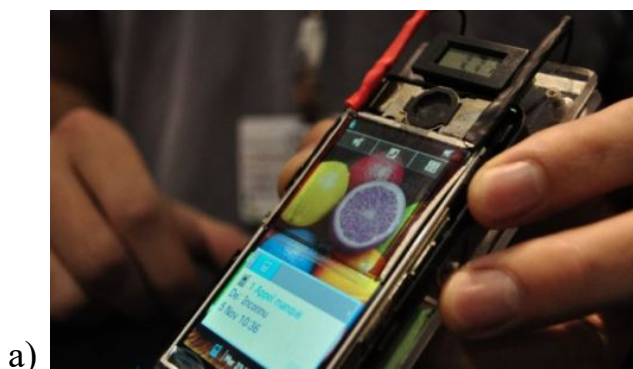


Рисунок 2. 13 – Модель небоскреба R & Sie в Париже [29]

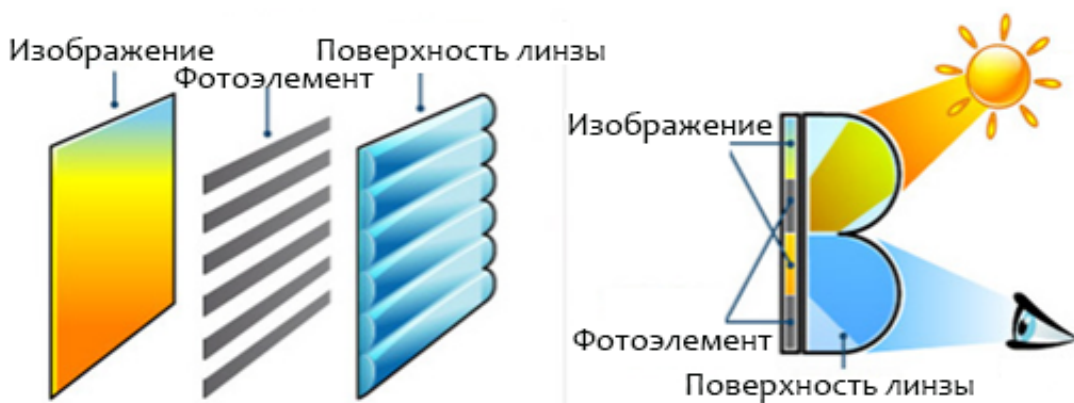
На рис. 2.13 изображен концепт здания, выдвинутый на Французской конференции общественной энергетики в Париже в 2001 году. По замыслу автора, он представляет собой кожу человека. Волосами выступают тепловые датчики. Сама кожа – имеет стекловидный вид, а пузыри – непосредственно фотоэлектрические элементы. Оболочка здания должна меняться в зависимости от изменения внешних условий (температура, влажность, освещенность и т.д.). Однако на сегодняшний день возможно создать только неподвижные элементы. Для создания динамического проекта, как этого хотят архитекторы, ведутся постоянные технологические разработки [29].

Новыми разработками в области тонкопленочной фотовольтаики можно считать также применений прозрачных солнечных элементов в мобильных телефонах. Специалисты французской компании Wysips (Франция) разработали прототип дисплея для смартфонов на выставке СТИА (США). Идея концепта проста – дисплей покрыт прозрачной пленкой, которая представляет из себя солнечную батарею. Технология включает в себя несколько слоев пленок солнечных батарей, которые наносятся на линзовидную поверхность. Данная конструкция способна выдать напряжение

номиналом 1,2-2,5В в помещении и производить 3 МВтч / см. В ближайшее время пообещала увеличить данный результат до 10 МВт / см. Ожидаемый КПД конструкции составляет 9%, то есть телефонный аккумулятор должен заряжаться за 6 часов [30].



а)



б)

Рисунок 2.14 – Тонкопленочный солнечный элемент компании Wysips (Франция): а) тестирование СЭ в мобильном телефоне, б) принцип его работы [30]

Подобной технологией занялась компания Samsung (Южная Корея) (рис.2.15). Тонкопленочные фотоэлементы размещаются внутри аккумуляторного отсека мобильного телефона. При этом солнечная батарея защищена прозрачным пластиком сверху. Зарядка литиевого аккумулятора от солнечной батареи происходит автоматически, как только яркость освещения поднимается выше некоторого порога. Однако данное нововведение не является практичным: при зарядке телефона от солнечной

батареи в течение 1 часа при яркости 80000 лк использовать телефон можно только 5 – 10 мин. Причем для многих городов яркость такого дневного света достижима только летом, в абсолютно безоблачную погоду.



Рисунок 2.15 – Модель мобильного телефона Samsung E1107 с встроенными солнечными элементами [31]

Низкая яркость света приводит к медленной зарядке аккумулятора мобильного телефона, при этом  $\min$  яркость освещенности не должна быть ниже, чем 10000 лк. Теоретически зарядить аккумулятор мобильного телефона полностью от Солнца можно примерно за 55 ч (при максимальной яркости), но на практике такой результат практически недостижим.

### 3. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПРОЗРАЧНЫХ ПЛЕНОК

#### 3.1. Технология синтеза тонких прозрачных пленок

В качестве подложек в работе было использовано обычное натриевое стекло. Однако содержание в нем ионов Na значительно ухудшает свойства ФЭП и других оптоэлектронных устройств. Следует отметить, что себестоимость безнатриевого стекла достаточно велика (10 евро/шт размером 2\*2 см). Поэтому было решено наносить на подложки из натриевого стекла диэлектрические подслои в качестве барьеров для ионов Na. Таким образом, на стеклянные подложки наносились следующие тонкие пленки: пленки ITO для создания прозрачных электродов, барьерные слои  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  для существенного увеличения фоточувствительности и снижение темновых туннельно-рекомбинационных токов за счет блокирования ионов Na из стекла и непосредственно тонкие кремниевые пленки как функциональные слои в оптоэлектронных устройствах.

В данной работе для получения кремниевых пленок методом электронно-лучевого испарения была использована установка ВУП-5, в которой процесс испарения вещества осуществляется следующим образом. На катод через трансформатор от сети подается ток накаливания 20 ... 25 мА, который создает вблизи катода электронное облако. Тигель с материалом, который распыляется, размещается на аноде. Для формирования направленного потока ускоренных электронов от катода к аноду подают высокое напряжение 4,5 ... 6 кВ. Этот поток бомбит тигель, нагревая его, а, следовательно, и материал в тигле, в результате чего происходит испарение. Весь процесс осуществляется в условиях высокого вакуума (давление остаточных газов в камере составлял  $1 \cdot 10^5$  ...  $2 \cdot 10^5$  мм.рт.ст.) (режимы указаны в табл. 3.1).

**Таблица 3.1 – Технологические условия синтеза образцов, полученных  
методом электронно-лучевого испарения**

№ пленки	Подложка	Отжыг	T <sub>ос</sub> , °C	t <sub>ос</sub> , мин	Отжыг Si пленки	
					Время, мин	Темпера тура, °C
10\1	Стекло	-	350	5	20	350
10\2	Стекло/ITO <sub>samsung</sub>	+				
10\3	Стекло/ITO					
10\4	Стекло /ITO/SiO <sub>2</sub>					
10\5	Стекло /ITO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
10\6	КДБ-10	-	180			
11\1	Стекло	+				
11\2	Стекло/ITO <sub>samsung</sub>					
11\3	Стекло /ITO					
11\4	Стекло /ITO/SiO <sub>2</sub>					
11\5	Стекло /ITO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
11\6	КДБ-10					
21\1	Стекло	-	250	15	-	
506-2-3			350	5		
506-3-3				7		
506-5-3				15		
584-2				2		
589-2						

В методе ионно-лучевого распыления для распыления используется ионный луч с высокой энергией, для создания которого используются системы ионных пушек. Газовый разряд (40-80 В) возбуждается в среде аргона. Наличие термоэлектронного катода обеспечивает стабильность разряда в широком интервале давлений от 100 до 10<sup>-1</sup> Па. Перед осаждением тонких пленок в вакуумной камере подложки подлежали предварительной



№ пленки	Подложка	Дополнит условия	Т <sub>ос</sub> , °С	t <sub>ос</sub> , мин		Отжиг Si пленки			
				i- слой	n- слой	t <sub>отж</sub> , мин	T <sub>отж</sub> , °С		
12\1	Стекло	Обработка в H <sub>2</sub> отсутствует, U <sub>см</sub> = 0 В	300	3	-	30	200		
12\2	Стекло/ITO Samsung								
12\3	Стекло /ITO								
12\4	Стекло /ITO/SiO <sub>2</sub>								
12\5	Стекло /ITO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
13\1	Стекло		200	1,5	12				
13\2	Стекло/ITO Samsung								
13\3	Стекло /ITO								
13\4	Стекло /ITO/SiO <sub>2</sub>								
13\5	Стекло /ITO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
15\7	SiO <sub>2</sub>		130	15	-				
16\1	Стекло /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
16\2	Стекло /ITO								
16\3	LiNbO <sub>3</sub>								
16\7	SiO <sub>2</sub>	20 мин обработка H <sub>2</sub>	160	1,5	12		-		
17\7			350						
17\1	Стекло	10 мин обработка H <sub>2</sub> U <sub>см</sub> = -90В	125	30	-				
17\2	SiO <sub>2</sub>								
18\1	Стекло	10 мин обработка H <sub>2</sub>	380	20	-			10	200
18\2	SiO <sub>2</sub>								
19\1	Стекло /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Кипячение в H <sub>2</sub> O, 3 часа							
20\1	Стекло	10 мин обработка H <sub>2</sub> U <sub>см</sub> = -70В	380						
20\2	SiO <sub>2</sub>								

Продолжение таблицы 3.2.

22\1	Стекло	10 мин обработка H <sub>2</sub> U <sub>зм</sub> =- 80 В	350	4	0	-
23\5	SiO <sub>2</sub>		200			
24\5	Стекло			2	2	
25\1		10 мин обработка H <sub>2</sub> U <sub>зм</sub> = 0 В		1,4	10	
402-2-2	Стекло	Обработка водородом отсутствует, U <sub>зм</sub> = 0 В		5	2	
402-5-2				10		
402-10-2				2	5	
405-2-2				5		
405-5-2				10		
405-10-2				-		
45-0-2				2	10	
410-2-2				5		
410-5-2				10		
410-10-2				-		
410-0-2						

окончательной очистке, которая осуществлялась в течение трех минут в один проход луча по поверхности (режимы указаны в табл. 3.2).

Слои ИТО наносились методом реактивного магнетронного распыления на установке УН-71 ПЗ. Внутри вакуумной камеры размещается металлическая мишень состава In – 93% и Sn – 7% напротив подложки из стекла. Камера наполняется газовой смесью с процентным отношением Ar – 70% и  $O_2$  – 30%, в которой подается напряжение горения в 520 В. Давление

газа в камере составляет  $3,6 \cdot 10^{-3}$  мм.рт.ст. Ток разряда – 0,3 А. Температура осаждения – 150°C. В результате зажигается плазма, состоящая из чистого аргона, положительно заряженных частиц аргона (ионов аргона) и свободных электронов. Положительно заряженные ионы аргона ускоряются в направлении отрицательно заряженного катода. Здесь они сталкиваются с поверхностью мишени с высокой кинетической энергией. Частицы аргона выбивают атомы с поверхности мишени ИТО. После этого между вакуумной камерой и подложкой создается потенциал. Частицы твердого материала ускоряются в направлении стеклянной подложки. Здесь они вступают в реакцию и оседают на подложке в виде тонкого слоя ИТО толщиной до 1000 Å. Время осаждения слоя – 12 мин.

Барьерные слои  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  осаждались методом электронно-лучевого осаждения на установке ВН-74 ПЗ с модернизированной пушкой ИЛ-5. Параметры осаждения для  $\text{SiO}_2$  следующие: давление остаточных газов в камере составлял  $1 \cdot 10^6 \dots 2 \cdot 10^6$  мм.рт.ст, температура подложки – 200°C, ускоряющее напряжение для формирования направленного потока электронов от катода к аноду 4,5 ... 6 кВ, ток накаливания 120...125 мА, время осаждения составляло 3 мин, толщина полученной пленки – 2000 Å.

Параметры осаждения для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : давление остаточных газов в камере составлял  $1 \cdot 10^6 \dots 2 \cdot 10^6$  мм.рт.ст, температура подложки – 200°C, ускоряющее напряжение для формирования направленного потока электронов от катода к аноду 10 ... 12 кВ, ток накаливания 140 ... 150 мА, время осаждения составляло 12 мин, толщина полученной пленки – 700 ... 1000 Å.

Для формирования контактов экспериментальные образцы обертывались в специально подготовленные маски из тонкой фольги, через которые наносился материал Ti-Mo методом электронно-лучевого испарения на установке ВУП-5. Толщина пленки титана составляла 30 нм, а молибдена около 350 нм. Технологические режимы нанесения контактного материала Ti/Mo: ток эмиссии 140/200 мА, ускоряющее напряжение 12 кВ, температура

подложки 200/100 ° С, время осаждения 2/10 мин. Размер контактных окон в маске  $2,5 \cdot 5$  мм, расстояние между двумя смежными окнами 5 мм.

### 3.2. Влияние технологических факторов на оптическое пропускание тонких пленок и многослойных структур

**3.2.1. Кремниевые пленки на стекле.** Оптическая прозрачность кремниевых пленок изучалась на основе спектров пропускания, измеренных с помощью двухлучевого спектрофотометра 4802 UV / VIS UNICO Double Beam Spectrophotometer. Во время эксперимента методом электронно-лучевого испарения были получены Si-пленки на стеклянных подложках. Параметры образцов приведены в табл.3.1.

Первая часть эксперимента заключалась в определении, как кремниевая пленка, нанесенная на стекло, влияет на прозрачность подложки. Данный эксперимент был проведен на стеклянных подложках с нанесенной пленкой Si 10\1 и 11\1. Спектральная зависимость оптической прозрачности этих образцов приведена на рис. 3.1.

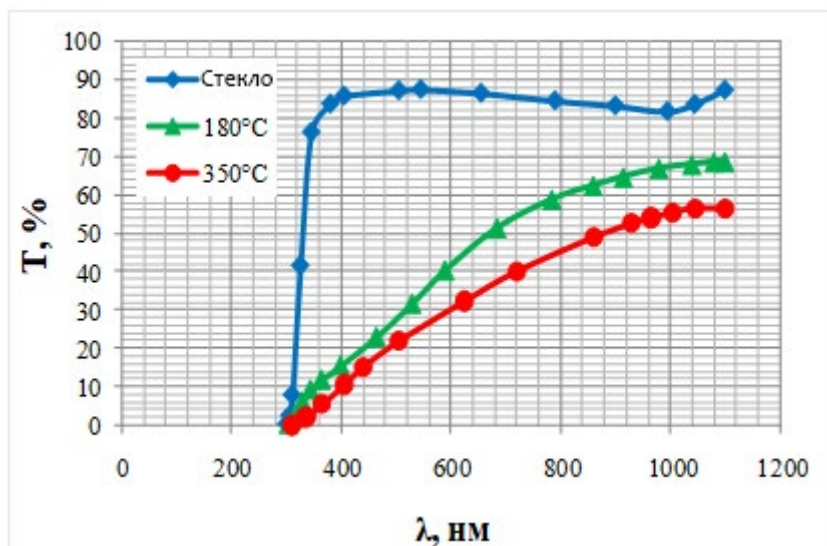


Рисунок 3.1 – Спектральная зависимость оптической прозрачности стекла и стеклянных подложек с нанесенными тонкими Si-пленками с разной температурой осаждения

Как видно из рис.3.1, пленка Si значительно уменьшает коэффициент прозрачности  $T\%$ , что свидетельствует о значительном поглощения света этой пленкой.

В данном эксперименте сравнивалось значение коэффициента прозрачности подложек с тонкими кремниевыми пленками, нанесенными при различных температурах осаждения. В спектре видимого света (а именно при  $\lambda = 600$  нм) коэффициент прозрачности уменьшился на 8% при увеличении температуры осаждения с 180 до 350°C и на 9% в ИК-спектре (например, при длине волны 1040 нм). В ультрафиолетовом диапазоне разница была минимальной.

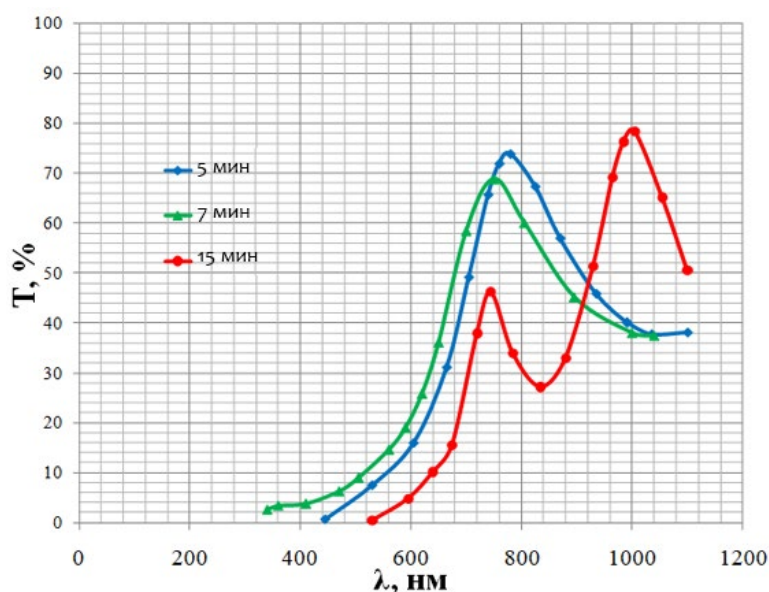


Рисунок 3.2 – Спектральная зависимость оптической прозрачности кремниевых пленок, полученных при разном времени осаждения

Следовательно, увеличение температуры осаждения материала уменьшает его коэффициент прозрачности, что можно объяснить постепенным переходом кремния из аморфного состояния в поликристаллическое. Следует отметить, что высокая прозрачность кремниевой пленки является необходимым условием при использовании последней в качестве верхнего слоя солнечного элемента (в качестве "широкозонного окна"), а более низкая прозрачность свидетельствует, в

первую очередь, о росте поглощения материалом (при условии постоянного отражения от поверхности пленки), а потому ее использование целесообразно в качестве поглощающего слоя тонкопленочного ФЭП.

Учитывая, что температура осаждения влияет на прозрачность опытных образцов, было решено провести эксперимент, в котором сравнивались кремниевые пленки с разным временем осаждения (рис. 3.2). При этом температура осаждения была постоянной величиной – 350°C.

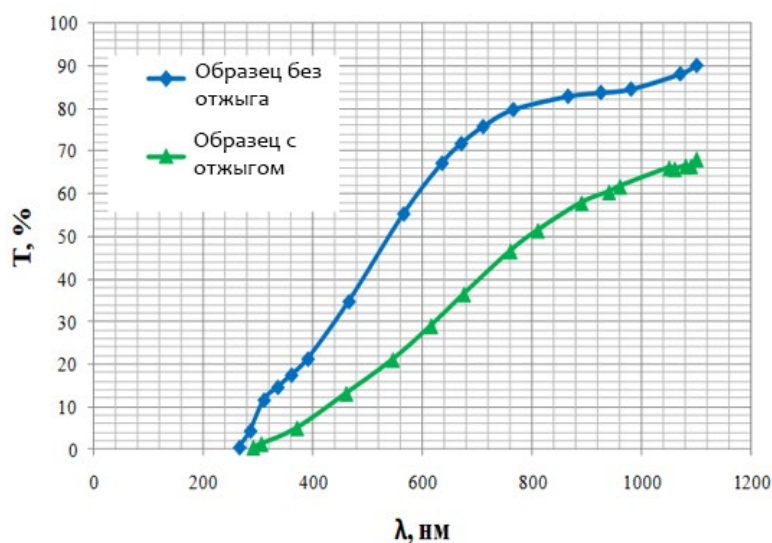


Рисунок 3.3 – Спектральная зависимость оптической прозрачности кремниевых пленок в зависимости от наличия отжига

С ростом времени осаждения прямо пропорционально увеличивается толщина осажденной пленки. В диапазоне видимого света (600 – 800 нм) коэффициент прозрачности увеличивался при уменьшении толщины нанесенной пленки. Таким образом, лучшую пропускную способность должна иметь подложка с наименьшим временем осаждения – 5 мин. Пленка, время осаждения которой было 15 мин, имела наибольший коэффициент прозрачности на волне ИК-спектра (1005 нм). Поэтому для синтеза верхней пленки солнечного элемента время осаждения не должен превышать 5 мин, в то время, как для синтеза поглощающей пленки необходимы большие времена осаждения (до 15 мин). Следует отметить, что появление максимумов на спектрах пропускания с ростом толщины кремниевой пленки,

очевидно, свидетельствует об интерференционных эффектах, которые имеют место при отражении света от границы раздела пленка–воздух и пленка–подложка.

Следующим технологическим фактором влияния было наличие отжига пленок (рис. 3.3). Образец 584-2 показал, что коэффициент прозрачности был больше, чем у образца 589-2 течение всего спектра излучения. Максимальное значение было получено при 1100нм. Значение прозрачности образца без отжига было получено на уровне 89,95%, а для отожженного образца – 68,13%.

Уменьшение прозрачности пленки после отжига может свидетельствовать о влиянии дальнейшей термической обработки на процесс кристаллизации образца. По результатам измерения можно сделать вывод, что отжиг хоть и улучшает физические свойства материала, но одновременно значительно уменьшает прозрачность образца, что может быть использовано при разработке технологии синтеза поглощающей пленки в ФЭП. Итак, на прозрачность полученного образца влияют следующие параметры: время и температура осаждения, наличие или отсутствие отжига.

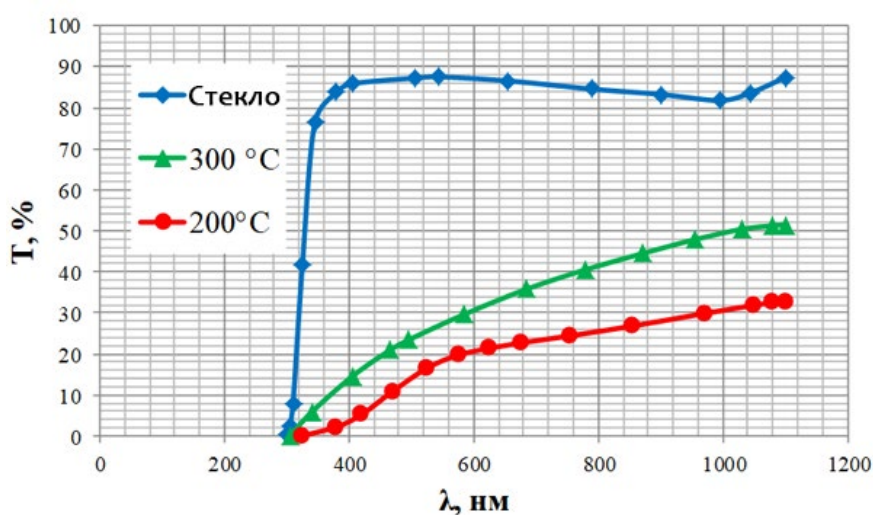


Рисунок 3.4 – Спектральная зависимость оптической прозрачности кремниевых пленок с разной температурой осаждения

Далее в работе были исследованы оптические свойства кремниевых пленок (однослойных (i- и n-типа проводимости), а также двухслойных (i-n-типа)), осажденных методом ионно-лучевого распыления. Для однослойных кремниевых пленок было установлено влияние температуры осаждения на прозрачность пленки (рис.3.4).

Как видно на рис.3.4, разница между образцами с температурой осаждения 200 °С и 300 °С составила: в видимом спектре излучения (600 нм) 8%, в ИК-спектре (1100 нм) 19%, в УФ-диапазоне из-за малого коэффициента прозрачности в этом диапазоне почти отсутствует эта разница.

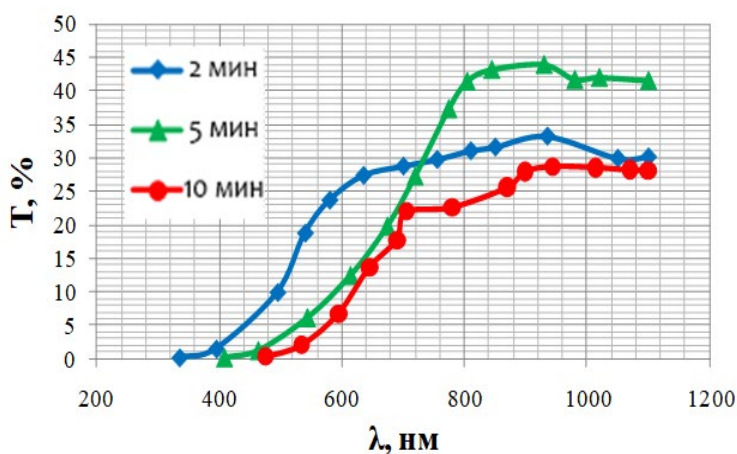


Рисунок 3.5 – Спектральная зависимость оптической прозрачности двухслойной пленки со временем осаждения n-Si 2 мин для разного времени осаждения i-Si

Зависимость от температуры осаждения одной пленки является обратной той, что наблюдалась для электронно-лучевого испарения, что очевидно связано с особенностью данной технологии: процесс роста пленки в этом методе является нестабильным, что приводит к созданию в пленке больших механических напряжений. Именно поэтому высокие температуры осаждения дополнительно отжигают пленку, обеспечивая упорядочение ее структуры и стабилизацию свойств и как следствие, рост прозрачности. Кроме обратной зависимости коэффициента прозрачности от температуры осаждения, наблюдалась значительно меньшая пропускная способность



образцов в течение всего спектра излучения по сравнению с образцами, синтезированными методом электронно-лучевого испарения.

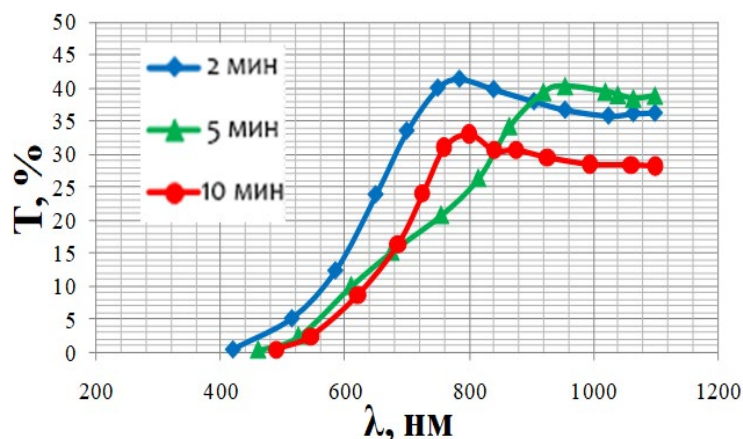


Рисунок 3.6 – Спектральная зависимость оптической прозрачности двухслойной пленки со временем осаждения n-Si 5 мин для разного времени осаждения i-Si

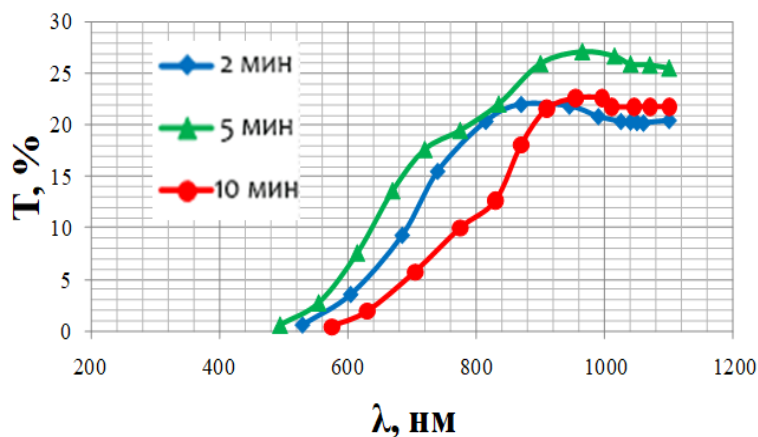


Рисунок 3.7 – Спектральная зависимость оптической прозрачности двухслойной пленки со временем осаждения n-Si 10 мин для разного времени осаждения

Далее в работе изучались двухслойные кремниевые пленки в зависимости от температуры и времени осаждения (рис.3.5–3.7). Измеренные образцы были двухслойными i / n структурами или однослойными i - либо n-пленками с температурой осаждения 200°C (402-2-2 – 410-0-2 (табл..3.2)). Образцы сравнивались между собой по таким параметрам как время осаждения внутренней пленки (i-типа) и время осаждения внешней пленки

(n-типа). По времени осаждения n-Si можно выделить 3 вида образцов, осажденные со временем 2 мин, 5 мин и 10 мин. Образцы сравнивались по времени осаждения внутренней пленки (i-Si).

Графики на рис.3.5-3.7 сходны между собой по форме. Отчетливо наблюдается, как с увеличением времени осаждения внутренней пленки, меняется величина коэффициента прозрачности, а именно: в видимом диапазоне спектра (300 – 600 нм) коэффициент прозрачности значительно больше в подложек с меньшим временем осаждения пленки и достигает значения при 600 нм 6% – 24 % для образцов со временем осаждения n-Si 2 мин, 7 – 12% для образцов со временем осаждения n-Si 5 мин и 1 – 6% для образцов со временем осаждения 10 мин. В ИК диапазоне наибольший коэффициент прозрачности был достигнут образцами со временем осаждения внешней пленки 2 мин. Значение коэффициента прозрачности при длине волны излучения 1000 нм составило 28 – 43%. Для образцов со временем осаждения внешней пленки 5 мин это значение составило 28 – 36%. Для образцов со временем осаждения 10 мин 20 – 26%.

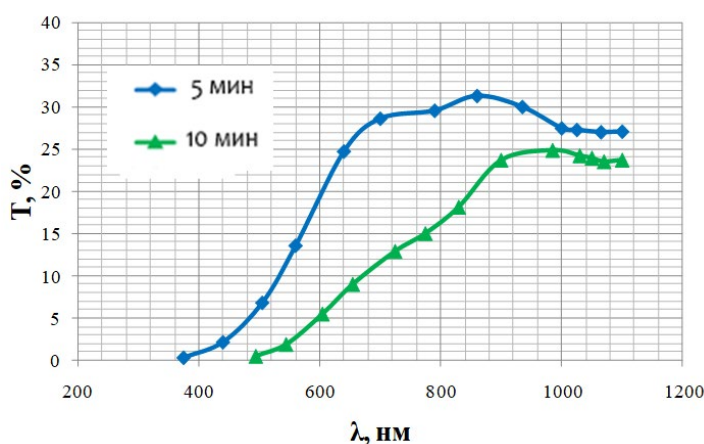


Рисунок 3.8 – Спектральная зависимость оптической прозрачности однослойных пленок с разным временем осаждения

В УФ диапазоне был достигнут минимальный коэффициент прозрачности. При осаждении внешней пленки 2 мин лучший результат был у образцов со временем нанесения внутренней пленки 2 мин. Он составил

0,25% коэффициента прозрачности при длине волны излучения 335 нм. Для образцов с другим временем осаждения внешней пленки в УФ диапазоне прозрачность равна нулю.

Очевидно, для синтеза многослойного ФЭП, в котором структура  $i / n$  выступает в качестве верхних слоев должна быть осажденная при меньших временах осаждения (2 и 2 мин соответственно), в то время как для нижней части ФЭП осаждения пленок должно быть в течение большего времени осаждения (10 и 10 мин соответственно).

На рис. 3.8 изображена спектральная зависимость однослойных пленок с различным временем осаждения (45-0-2 и 410-0-2), откуда видно, что лучшую прозрачность показал образец со временем осаждения 5 мин. Максимальное полученное значение коэффициента прозрачности – 31,33% при длине волны излучения 860 нм.

Далее сравнивались пленки по температуре и времени осаждения. При этом было выделено 2 температурные диапазоны  $<200^{\circ}\text{C}$  и  $\geq 200^{\circ}\text{C}$ . По времени осаждения можно выделить 2 группы образцов ( $i / n$ -слоев): 1,5мин / 12мин (15 \ 7 и 16 \ 7, рис.3.9) и 1,4мин / 10 мин (22 \ 7 и 24 \ 5, рис. 3.10).

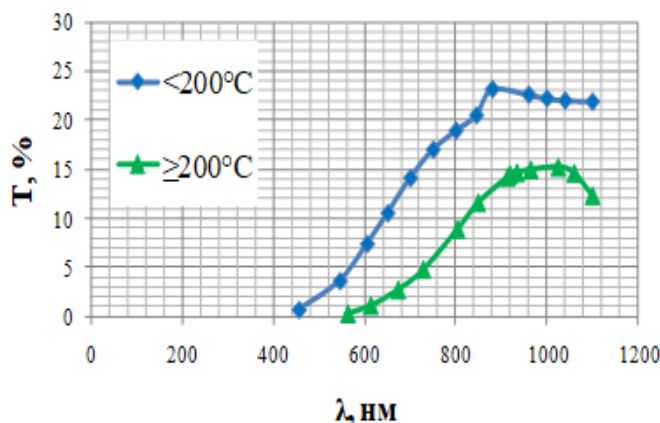


Рисунок 3.9 – Спектральная зависимость оптической прозрачности двухслойной  $i/n$ -пленки для различных температур осаждения (1,5мин/12мин)

Независимо от времени осаждения пленок лучшее поглощения, то есть более низкий коэффициент прозрачности, показали образцы с температурой осаждения  $\geq 200^\circ\text{C}$ .

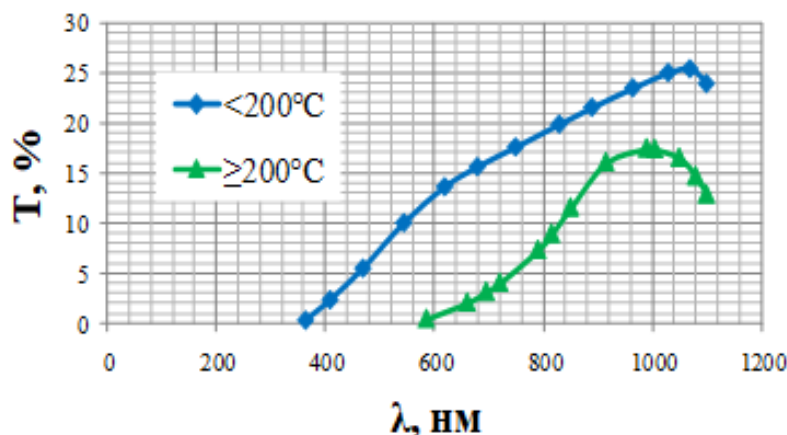


Рисунок 3.10 – Спектральная зависимость оптической прозрачности двухслойной i/n-пленки для различных температур осаждения (1,4мин/10мин)

Для пленок, которые осаждались 1,5 / 12 мин в видимом диапазоне (600 нм) значения коэффициента прозрачности составило 1,5 – 7,5%, а для 1,4/10 мин 0,5 – 11%. В УФ диапазоне излучения почти все образцы показали нулевой результат (кроме образца 24/5 с температурой осаждения  $< 200^\circ\text{C}$  и временем осаждения пленки 1,4/10 мин). В ИК диапазоне излучения (а именно на длине волны 1000 нм) значения коэффициента прозрачности для образцов со временем осаждения 1,5/12 мин составило 15 – 21%. Для образцов со временем осаждения 1,4/10 мин 11 – 24%.

Максимальное значение коэффициента прозрачности  $T = 25,31\%$  было достигнуто для образца со временем осаждения 1,4 / 10 мин при температуре  $< 200^\circ\text{C}$  и длине волны излучения 1070 нм (рис.3.10). В общем случае во всем диапазоне излучения лучший результат поглощения показали подложки с температурой осаждения  $\geq 200^\circ\text{C}$ , что согласуется с результатами аналогичных исследований, проведенных для кремниевых пленок, которые были синтезированы методом электронно-лучевого испарения. Очевидно, это

опять же связано с постепенным переходом кремния от аморфного состояния в поликристаллическое при повышении температуры осаждения, которое характеризуется меньшей прозрачностью.

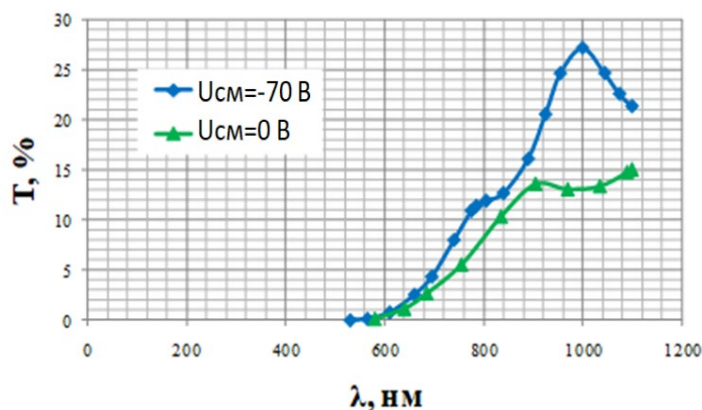


Рисунок 3.11 – Спектральная зависимость оптической прозрачности тонких Si-пленок в зависимости от приложенного напряжения смещения

Учитывая результаты эксперимента, был сделан вывод, что образцы с температурой осаждения  $\geq 200^\circ\text{C}$  лучше подходят для изготовления поглощающих слоев ФЭП, а образцы, полученные в температурном диапазоне  $< 200^\circ\text{C}$  — для синтеза верхних слоев фотопреобразователей. Дополнительным экспериментом стало выявление влияния обратного напряжения смещения на коэффициент пропускания образцов (18 \ 1 и 20 \ 1, рис. 3.11). Полученные результаты показывают, что подложка с  $U_{\text{см}} = -70 \text{ В}$  имела несколько большую прозрачность, однако значительного различия не наблюдалось, что свидетельствует о неэффективности воздействия данного параметра, когда подложка является диэлектрической. Уменьшение коэффициента прозрачности могло быть обусловлено другим способом обработки пленки ионным лучом с добавлением водорода. В данном случае сканирование всей поверхности образца привело к ухудшению характеристик по сравнению с образцами, которые были облучены лучом в один проход.

Кроме того, в работе было исследовано влияние двухстадийного облучения лучом поверхности образца: осаждение пленки 15 мин —

облучение 10 мин – осаждение пленки 15 мин – облучение 10 мин (образец 17\1). Было показано, что прозрачность пленки при этом становится меньше, чем в случае сканирования ионным лучом по поверхности пленки (образец 20\1) или облучении лучом в один проход (образец 18\1). Итак, способ обработки водородом следует выбирать с учетом места кремниевой пленки в ФЭП (верхняя пропускная или нижняя поглощающая пленка).

**3.2.2. Оксидные пленки на стекле.** Для любого солнечного элемента необходимы проводящие электроды. В качестве таких электродов для создания ФЭП на прозрачном стекле были использованы слои ИТО.

В эксперименте рассматривалось стекло с нанесенным ИТО, что было получено в научно-исследовательской лаборатории полупроводниковых преобразователей, и стекло с нанесенным ИТО от фирмы Samsung.

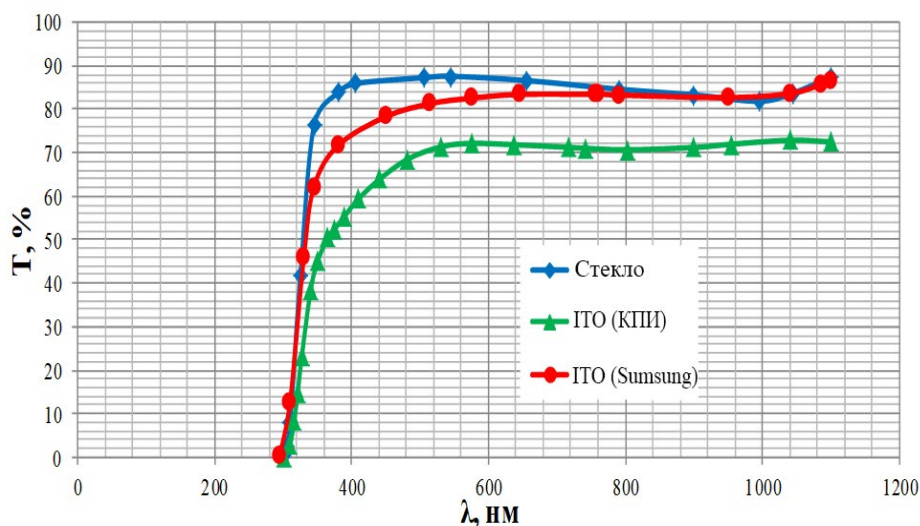


Рисунок 3.12 – Спектральная зависимость оптической прозрачности стеклянных подложек с различными слоями ИТО

На рис.3.12 отчетливо наблюдается, что нанесенный ИТО несколько влияет на значение коэффициента прозрачности опытных образцов. Коэффициент прозрачности стеклянной подложки со слоем ИТО от фирмы Samsung в видимом диапазоне отличается на 2 – 9% от коэффициента прозрачности чистого стекла, а в ИК-диапазоне спектра вообще совпадает. Коэффициент прозрачности подложки со слоем ИТО, полученного в



лаборатории КПИ, отличается от коэффициента обычного стекла на 15 – 20% во всем спектре измерения и составляет 50 – 70% в спектре видимого диапазона и 70 – 73% в спектре ИК диапазона. Этот опыт доказывает, что слой ИТО, полученный в лаборатории КПИ, удовлетворяет условию необходимой прозрачности для дальнейшего использования в фотовольтаике и существенно не отличается от образцов мирового уровня, имеющих гораздо большую себестоимость.

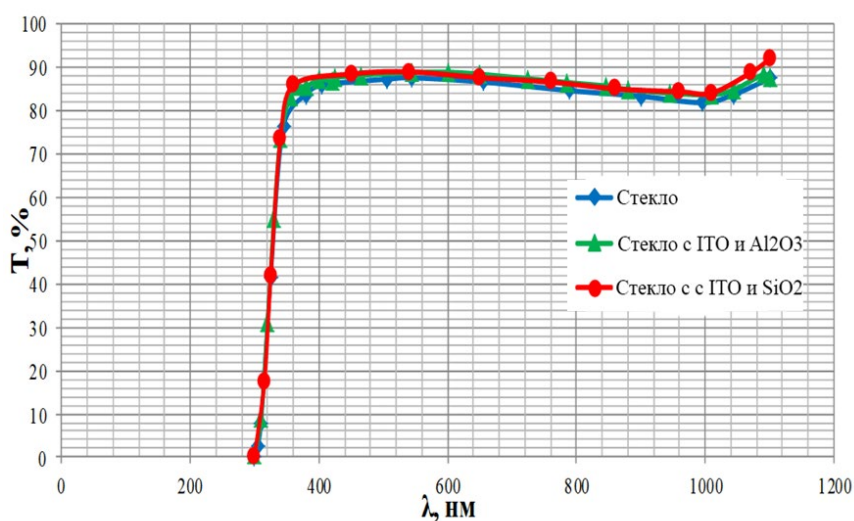


Рисунок 3.13 – Спектральная зависимость оптической прозрачности стеклянных подложек с различными барьерными слоями

На рис 3.13. заметно, что нанесенные слои  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  не влияют на прозрачность подложек и могут быть использованы в дальнейшем при создании прозрачных фотоэлементов. Далее были объединены два слоя (барьерный и ИТО), на которые будет наноситься Si-пленка. Ниже приведена спектральная зависимость коэффициента прозрачности таких подложек. На рис.3.14 видно, что коэффициент прозрачности был уменьшен за счет нанесения слоя ИТО. В диапазоне спектра 350 – 550 нм появилось значительное увеличение коэффициента прозрачности образца с  $\text{SiO}_2$ . Подобный «всплеск» можно объяснить так называемым эффектом просветления, при котором увеличивается коэффициент прозрачности материала при нанесении дополнительной пленки.

Следующим шагом было изучение влияния отжига образцов на их прозрачность. На рис. 3.15 видно, как отжиг увеличил коэффициент прозрачности на всех образцах в течение всего спектра излучения, кроме края ИК-диапазона. Можно сделать вывод, что отжиг положительно влияет на повышение коэффициента прозрачности. Необходимо добавить, что пленка ИТО, которая была сделана в лаборатории КПИ, по значению коэффициента прозрачности, подошла к пленке ИТО (Samsung).

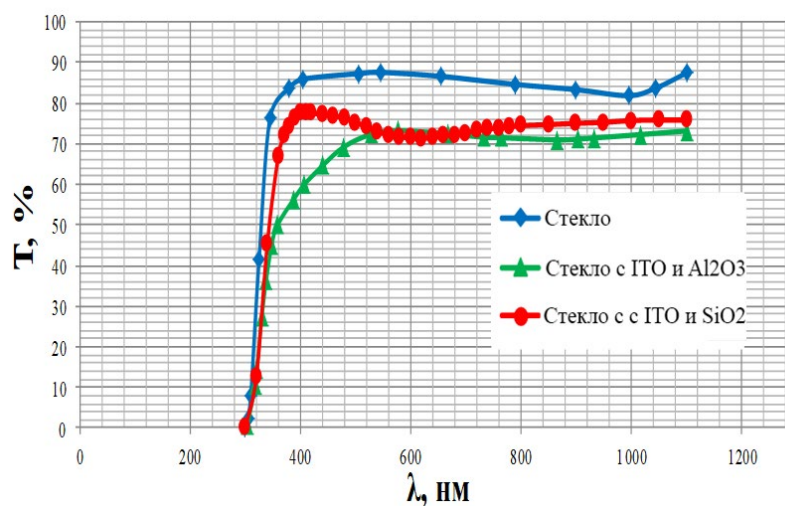


Рисунок 3.14 – Спектральная зависимость оптической прозрачности стекла с различными барьерными слоями и слоем ИТО

**3.2.3. Многослойные пленочные структуры на стекле.** Выполнив измерения прозрачности стеклянных подложек с отдельными слоями, был проведен эксперимент с полной готовой структурой, которая может быть в дальнейшем использована для синтеза тонкопленочного ФЭП на стекле — стеклянной подложкой, вспомогательными слоями и непосредственно с пленкой кремния. Отдельно сравнивались прозрачные структуры с барьерными слоями SiO<sub>2</sub> (образцы 10 \ 4 и 11 \ 4) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (образцы 10 \ 5 и 11 \ 5), а также исследовалось влияние температуры осаждения.



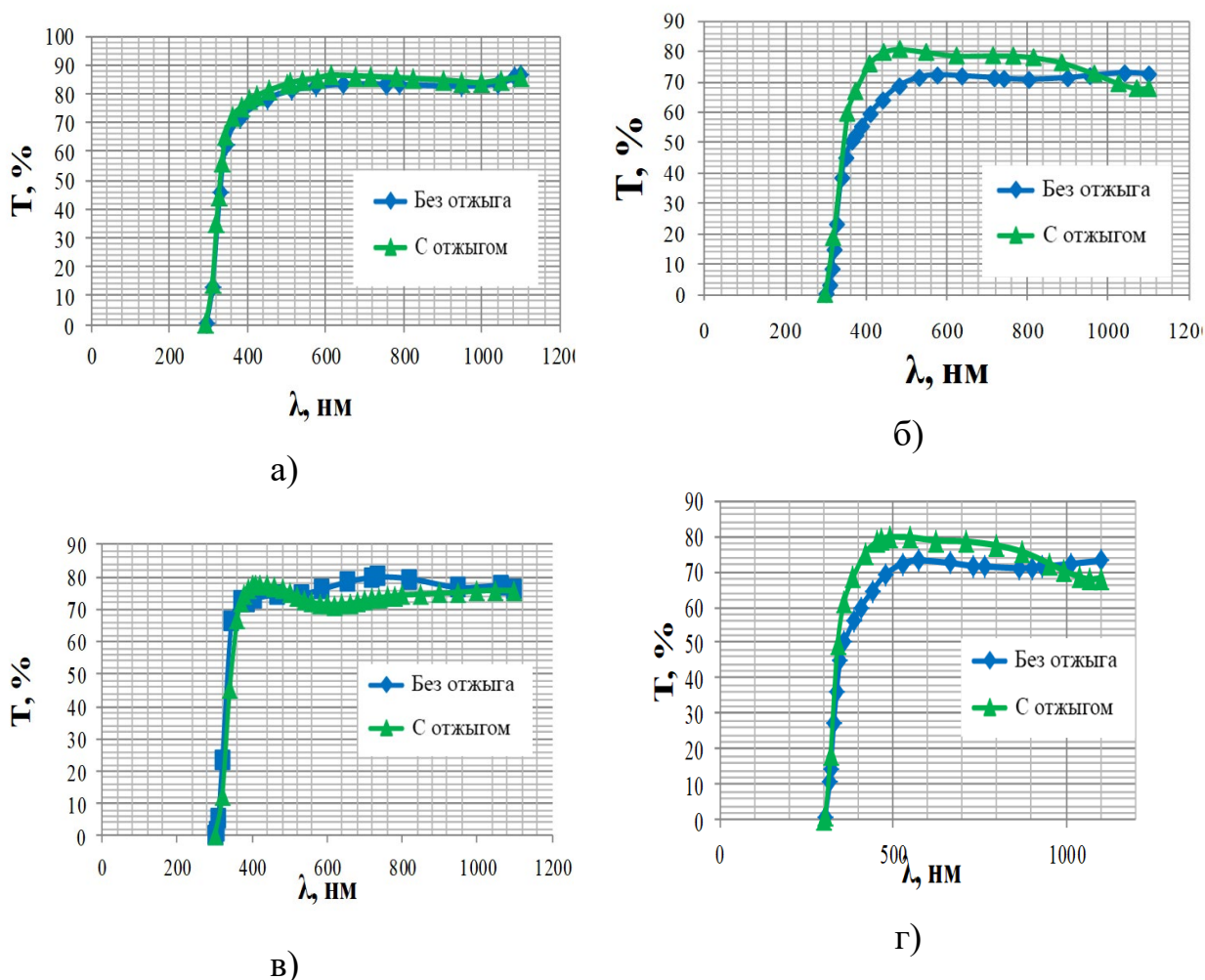


Рисунок 3.15 – Спектральная зависимость оптической прозрачности структур с использованием технологии отжига: а) стекло с ITO (Samsung); б) стекло с ITO (КПИ); в) стекло со слоями ITO и SiO<sub>2</sub>; г) стекло со слоями ITO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

На рис.3.16 можно проследить, как значительно уменьшила прозрачность всей структуры нанесенная тонкая Si-пленка. Максимальное значение коэффициента прозрачности в структурах со слоем SiO<sub>2</sub> составило 59,97% при температуре осаждения 180°C и 55,33% при температуре осаждения 350°C. В спектре видимого излучения (например, на длине волны излучения 600nm) коэффициент прозрачности составил 42% и 38% соответственно, что согласуется с исследованиями прозрачности отдельно кремниевой пленки в зависимости от температуры осаждения, приведенным выше для данного метода синтеза. Разница между образцами составляла 3–5% в течение всего спектра излучения. Относительно подложки без

кремниевой пленки, этот параметр уменьшился на 40% в диапазоне видимого излучения (500 – 600 нм) и на 17% в ИК-спектре (1000 – 1100 нм).

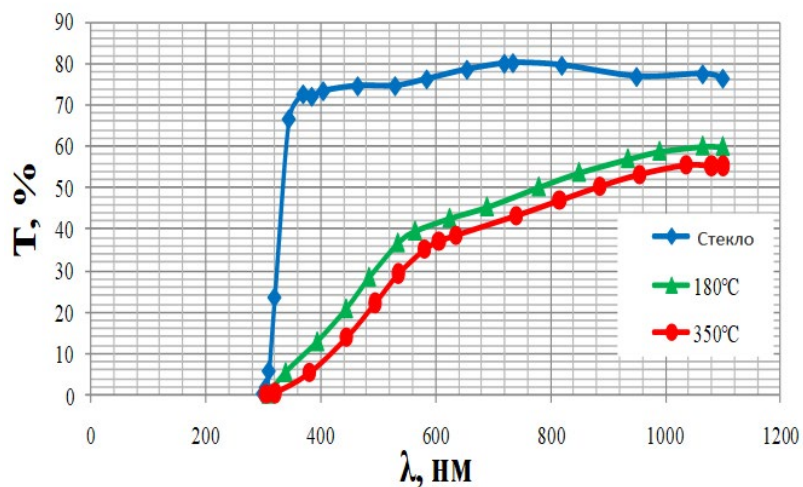


Рисунок 3.16 – Спектральная зависимость оптической прозрачности слоистых структур  $\text{SiO}_2/\text{ITO}/\text{Si}$  от температуры осаждения кремниевой пленки (метод электронно-лучевого испарения)

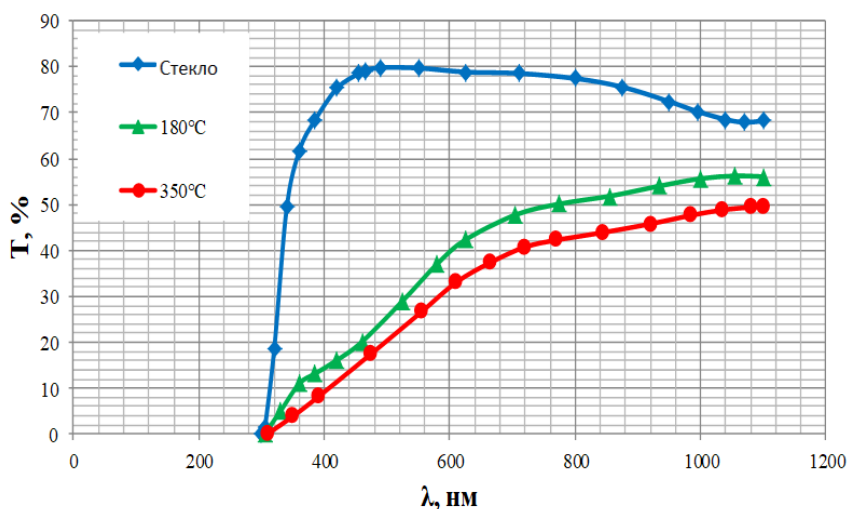


Рисунок 3.17 – Спектральная зависимость оптической прозрачности структур  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ITO}/\text{Si}$  от температуры осаждения кремниевой пленки (метод электронно-лучевого испарения)

В эксперименте с подложками с барьерным слоем  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , коэффициент прозрачности продемонстрировал максимальное значение также в спектре ИК излучения и составил 56% и 49% для подложек с температурой осаждения 180°C и 350°C соответственно. В целом можно сделать вывод, что

структуры с барьерным слоем  $\text{SiO}_2$  имеют несколько больший коэффициент пропускания, чем аналогичные структуры на основе барьерного слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Далее в работе исследовались образцы, которые были нанесены методом ионно-лучевого распыления (12 \ 4, 12 \ 5, 13 \ 4 и 13 \ 5). Следует отметить, что в данном случае структуры имели определенные отличия. Во-первых, на рис.3.18 видно, что большую прозрачность имели образцы с большей температурой осаждения, что согласуется с результатами исследования прозрачности отдельно кремниевой пленки, которые приведены выше для данного метода синтеза.

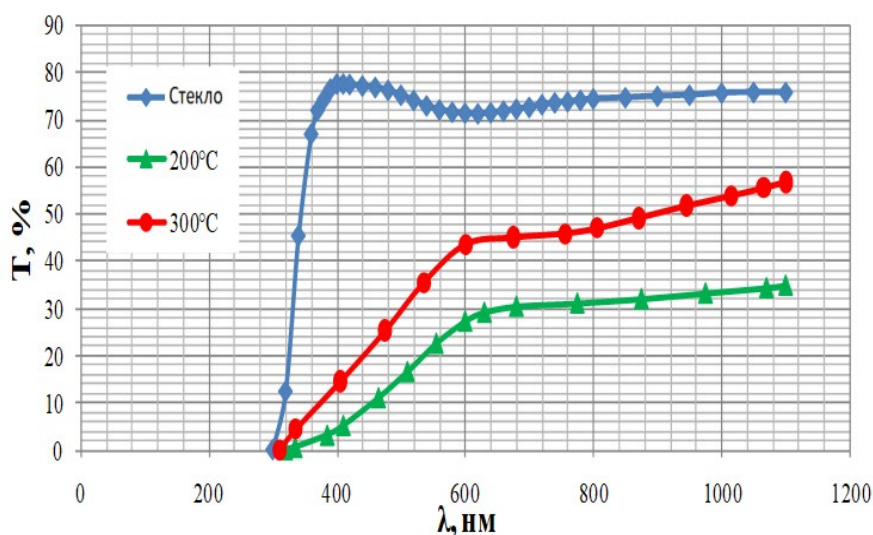


Рисунок 3.18 – Спектральная зависимость оптической прозрачности слоистых структур  $\text{SiO}_2/\text{ITO}/\text{Si}$  от температуры осаждения кремниевой пленки (метод ионно-лучевого распыления)

Во-вторых, разница коэффициента прозрачности для различных температур осаждения кремниевой пленки в течение всего спектра в структурах с барьерным слоем  $\text{SiO}_2$  (образцы 12 \ 4 и 13 \ 4) значительно возросла: в пределах видимого излучения (500 – 600 нм) она составила 15 – 20%. В ИК-спектре (1000 – 1100 нм) достигла 20–25%. Максимальные значения коэффициента прозрачности на длине волны излучения 1100 нм составляли 56,81% (температура осаждения 300°C) и 34,43% (температура осаждения 200°C).

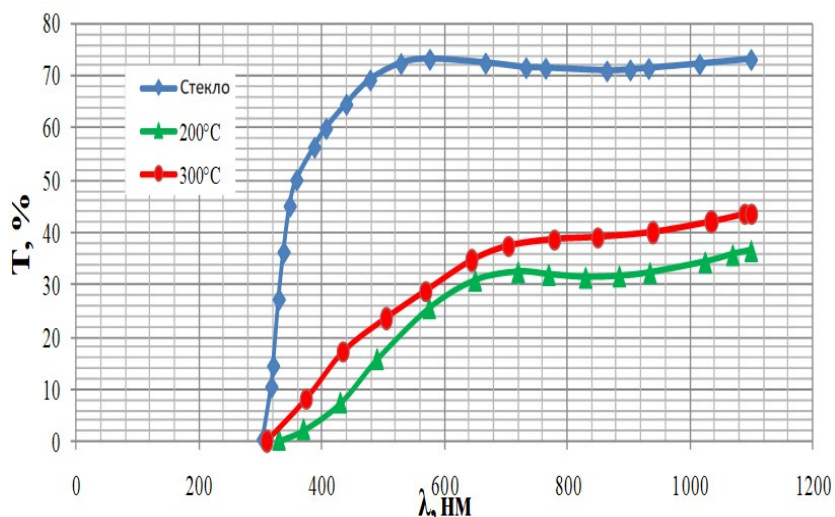


Рисунок 3.19 – Спектральная зависимость оптической прозрачности слоистых структур  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ITO}/\text{Si}$  от температуры осаждения кремниевой пленки (метод ионно-лучевого распыления)

В структурах с барьерным слоем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (образцы 12 \ 5 и 13 \ 5) разница коэффициента прозрачности между образцами почти не изменилась: в спектре видимого излучения (600 нм) она составила 3–5%, в ИК-спектре 5–9%. Максимальные значения – 43,47% при  $T_{\text{ос}}$   $300^\circ\text{C}$  и 35,77% при  $200^\circ\text{C}$  (рис. 3.19).

Данные результаты показали, что нанесенная дополнительная тонкая Si-пленка, предоставляет структуре поглощать световое излучение и одновременно иметь достаточную прозрачность в диапазоне видимого излучения. Подобные структуры могут использоваться как прозрачные фотоэлектрические устройства.

### 3.3. Изучение электрических и фоточувствительных свойств тонких пленок

Следующим шагом было исследование вольт-амперных и люкс-амперных характеристик (ВАХ и ЛАХ соответственно). Опытная установка

состояла из источника света – лампы Phillips Spotone 60W, мультиметра В7-35 и двухканального источника постоянного напряжения PowerSupply НМ 143. Сначала приведены результаты исследований образцов, синтезированных методом ионно-лучевого распыления. Первым шагом было измерение сопротивления прозрачных структур. Измеренные данные приведены в табл.3.3., где  $R_t$  – темновое сопротивление,  $R_{св}$  – сопротивление при максимальном излучении света. Среди них структуры на стеклянных подложках (х\1) и структуры на окисленных кремниевых подложках (х\2).

Таблица 3.3 – Значение сопротивления прозрачных структур

№ образца	12\1	13\1	16\1	17\1	17\2	18\1	18\2	19\1
$R_t$ , кОм	5080	157,6	86,6	193	156	28,4	232	156,8
$R_{св}$ , кОм	5020	148,8	81	187	152	27,4	226	152,4

№ образца	20\1	20\2	22\1	22\2	25\1	25\2	25\3
$R_t$ , кОм	908	2510	434	444	265	127,9	202
$R_{св}$ , кОм	880	2460	427	436	241	123	197

Из результатов видно, что сопротивление пленок колеблется от единиц до тысяч кОм. Это означает, что проводимость, а значит и токи, проходящие через них также будут существенно отличаться. Уменьшение сопротивления при освещении материала доказывает проявления эффекта фоточувствительности в данных структурах.

В дальнейшем представлены сравнения темновых ВАХ структур на стеклянных подложках и окисленном кремнии (рис. 3.20). На рис.3.20 видно, как менялась темновая ВАХ на стеклянных и окисленных кремниевых подложках. Непосредственно пленки осажденные на окисленных кремниевых

подложках показали лучший результат, что объясняется ориентирующим действием таких подложек.

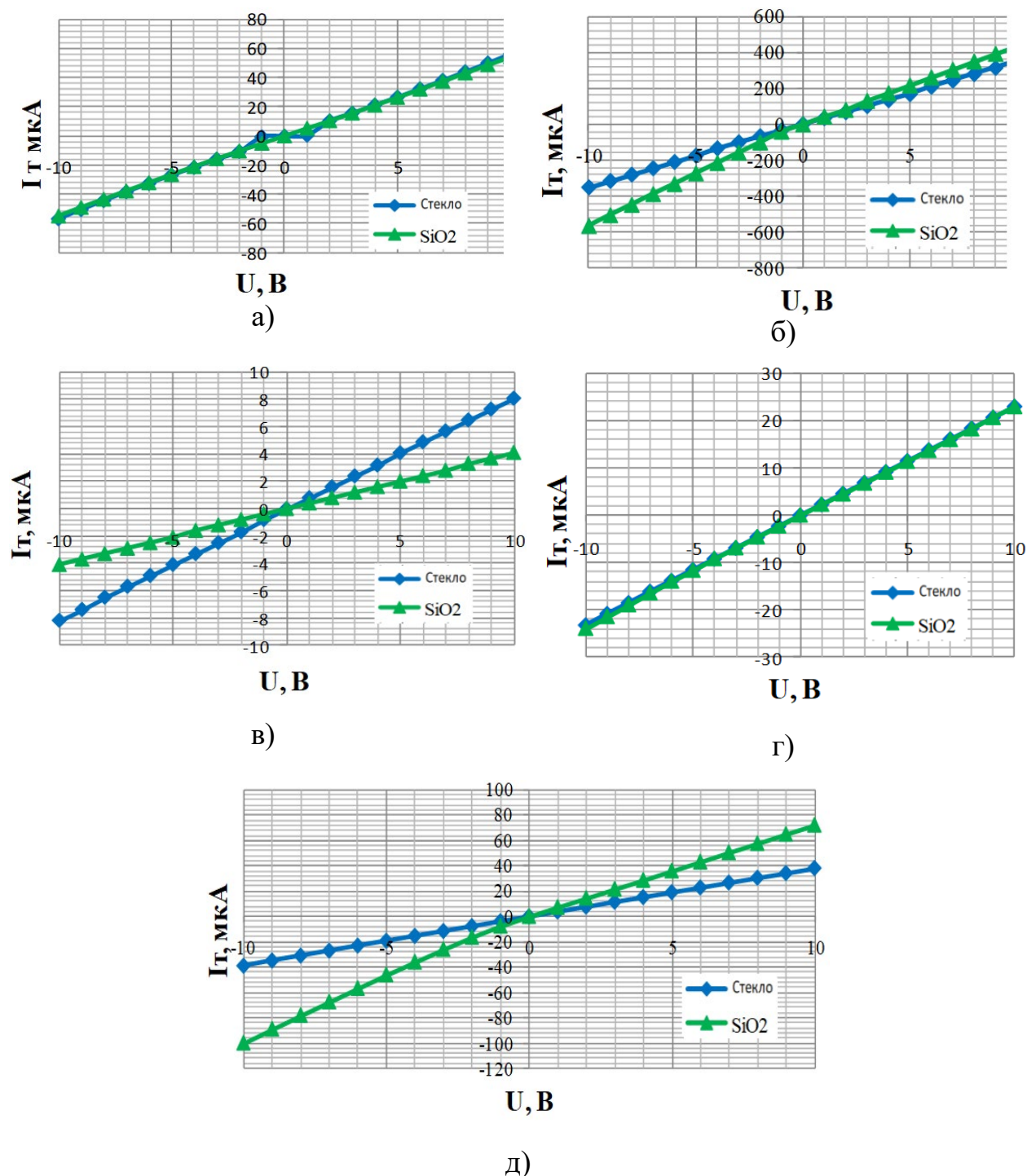
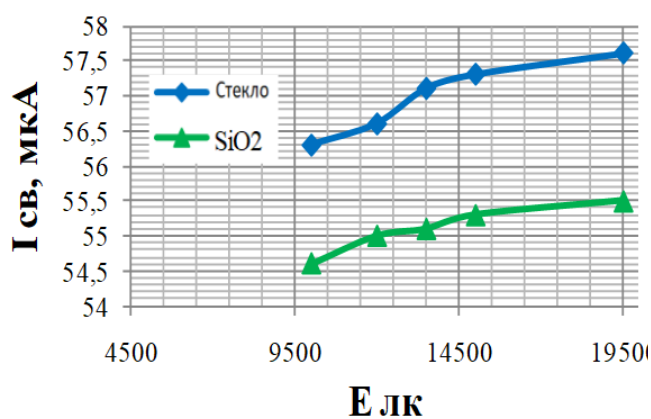
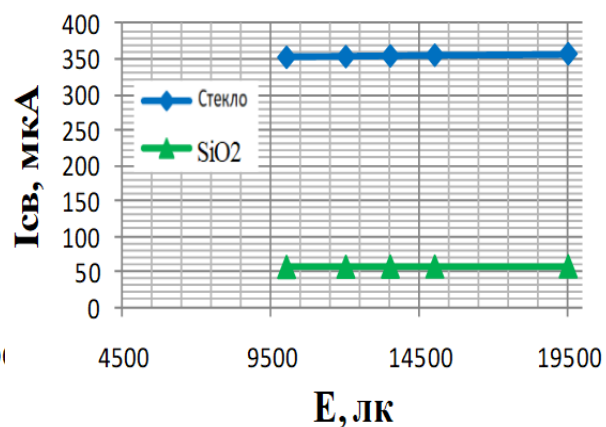


Рисунок 3.20 – Темновые ВАХ пленок кремния на подложках из стекла и окисленного кремния: а) 17 серия, б) 18 серия, в) 20 серия, г) 22 серия, д) 25 серия

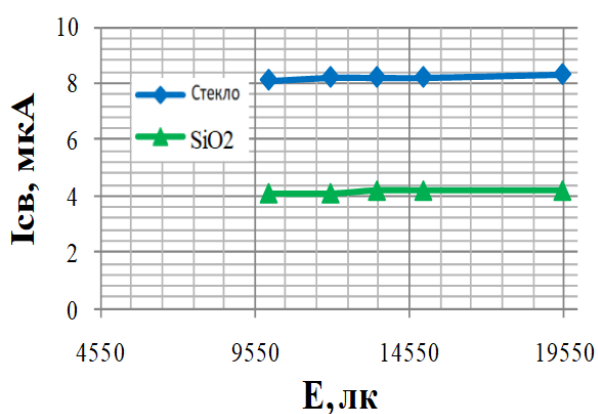




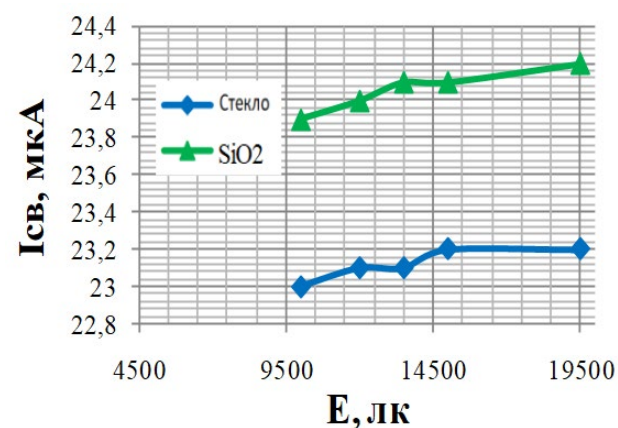
а)



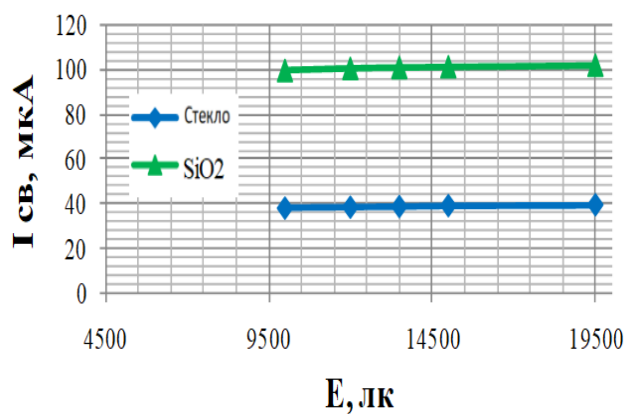
б)



в)



г)



д)

Рисунок 3.21 – ЛАХ пленок кремния на подложках из стекла и окисленного кремния: а) 17 серия, б) 18 серия, в) 20 серия, г) 22 серия, д) 25серия

Однако максимальная проводимость кремниевых пленок была достигнута на стеклянных подложках (образец 20\1, что осаждался при

температуре  $380^{\circ}\text{C}$  в течении 20 мин,  $U_{\text{см}} = -70 \text{ В}$ ). Необходимо добавить, что значение темнового тока 18 серии являются большими на порядок, чем аналогичные значения 17, 20 и 22 серий и на 2 порядка в 20 серии. Большая темновая проводимость указанных образцов связана с обработкой водородом кремниевой пленки после осаждения (однако перед отжигом) в один проход ионного луча.

По такому принципу сравнивались графики ЛАХ полученных фотопроводящих структур (рис.3.21). На рис.3.21 видно, что лучший результат фотопроводимости показали образцы серии 17 и 22. Технологические параметры синтеза 17 серии следующие: температура осаждения –  $125^{\circ}\text{C}$ , время осаждения – 30 мин, дополнительное  $U_{\text{см}} = -90 \text{ В}$ .

Технологические параметры синтеза 22 серии: температура осаждения –  $380^{\circ}\text{C}$ , время осаждения – 20 мин, дополнительное  $U_{\text{см}} = -83 \text{ В}$ . То есть для появления значительной фоточувствительности необходимым условием является длительное время осаждения (20–30 мин) и наличие приложенного напряжения в процессе роста кремниевой пленки. Следует однако отметить, что данные серии имели характерный режим обработки водородом: в 17 серии имело место чередование процесса осаждения пленки и процесса ее обработки водородом (15 мин / 10 мин / 15 мин / 10 мин соответственно), а в 22 серии обработка водородом осуществлялась во время роста кремниевой пленки. Температура осаждения в данном случае не является критическим параметром. В других случаях, ЛАХ существенно не менялась от увеличения излучения света. Далее в работе исследовалось влияние температуры осаждения  $300^{\circ}\text{C}$  и  $200^{\circ}\text{C}$  (12 \ 1 и 13 \ 1 соответственно). На рис. 3.22 видно, как повышение температуры осаждения прямо пропорционально повысило темновой ток структуры. Аналогично ВАХ можно проследить зависимость ЛАХ от температуры осаждения (рис.3.23).

Световой ток увеличился почти в 2 раза. Рост величины темнового и светового тока с повышением температуры осаждения, очевидно, связано с дополнительным отжигом структуры при высоких температурах, что



улучшает транспортные свойства материала. Однако изменение светового тока с изменением уровня освещенности была несущественной. Подобное явление больше связано с нагревом структуры при проведении измерений. Следующей сравнительной характеристикой было влияние обогащения структуры ионами водорода. Данное условие было достигнуто путем выдержки образца в водородном растворе. Были выбраны образцы 16/1 (без насыщения) и 19/1 (с насыщением). Графики ВАХ и ЛАХ приведены ниже (рис. 3.24, 3.25).

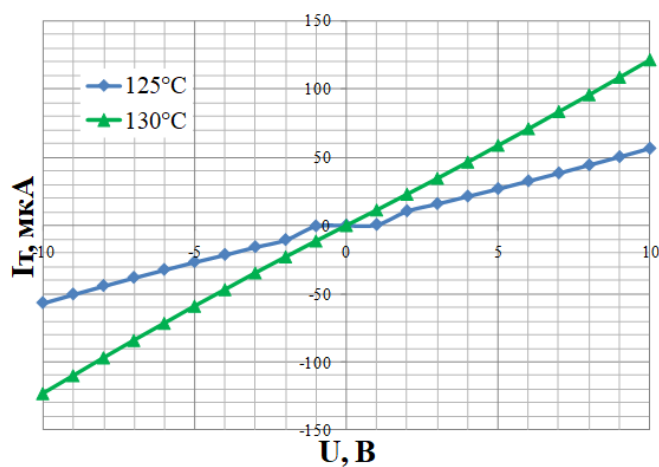


Рисунок 3.22 – Темновая ВАХ фотопроводящих структур с разной температурой осаждения

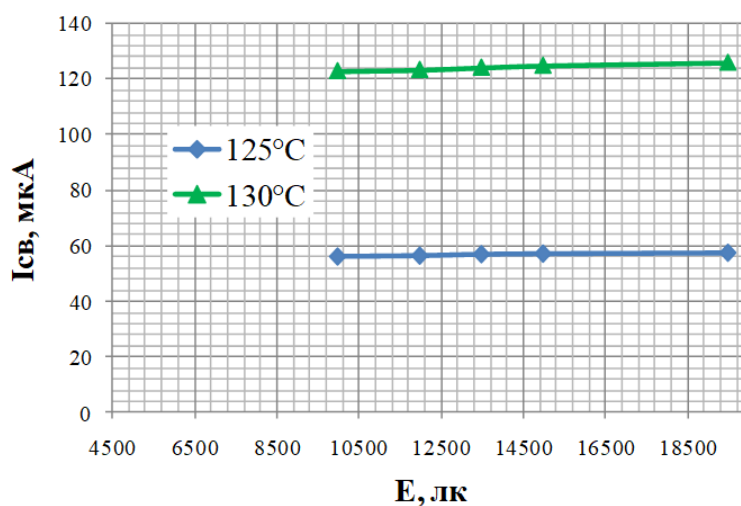


Рисунок 3.23 – ЛАХ фотопроводящих структур с разной температурой осаждения

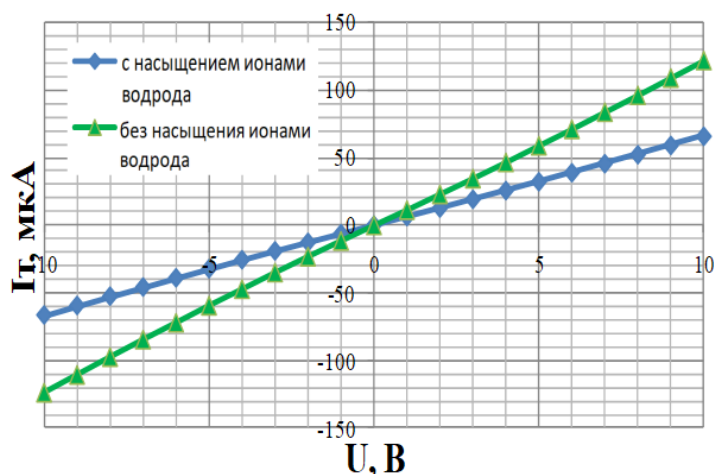


Рисунок 3.24 – Темнова ВАХ структур с добавлением ионов водорода

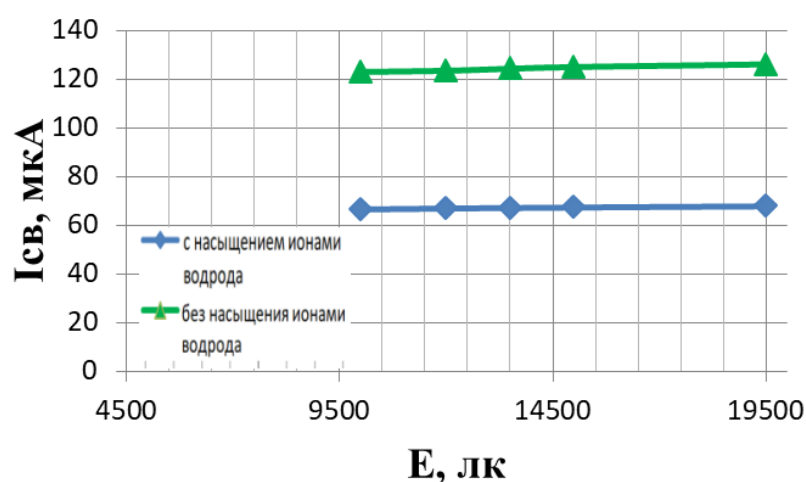


Рисунок 3.25 – ЛАХ структур с добавлением ионов водорода

Из результатов эксперимента видно, что подобное решение уменьшило проводимость почти в 2 раза и не улучшило ни значение светового тока, ни значения темнового тока. Следует отметить, что в данном случае обогащение кремниевой пленки ионами водорода было реализовано путем кипячения структуры на протяжении нескольких часов в водном растворе. Следовательно, использовать данный способ для улучшения фотопроводимости неэффективно.

Следующей сравнительной характеристикой было влияние напряжения смещения. Образец 18\1 имел  $U_{см} = 0В$ , а образец 19\1 –  $U_{см} = -70В$ . Графики ВАХ и ЛАХ приведены ниже (рис.3.26 и 3.27). Дополнительное напряжение смещения в несколько раз уменьшила величину как темновой,

так и световой проводимости образца, не изменив при этом величину фоточувствительности.

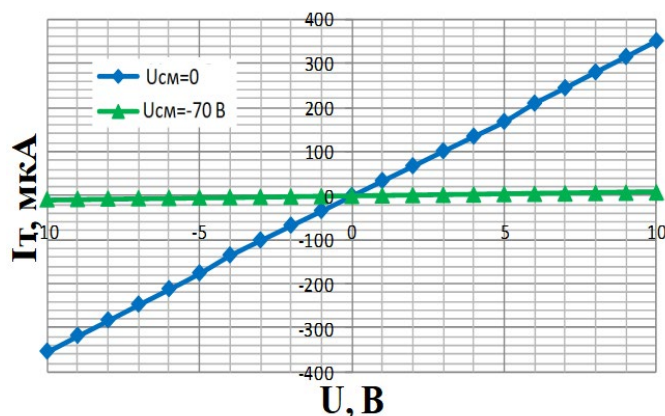


Рисунок 3.26 – Темновая ВАХ фотопроводящих структур в зависимости от приложенного напряжения смещения

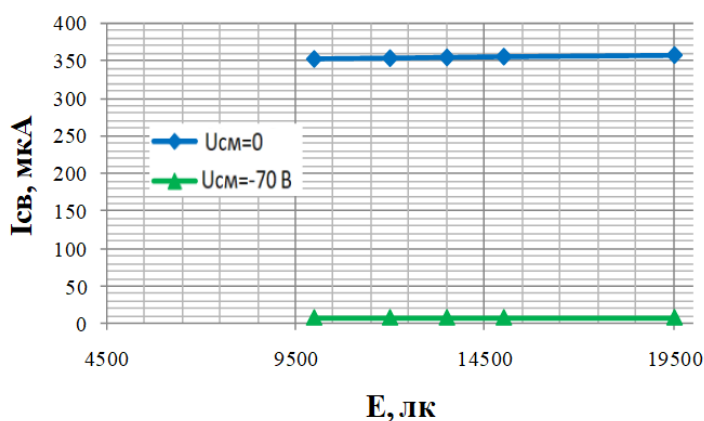


Рисунок 3.27 – ЛАХ фотопроводящих структур в зависимости от приложенного напряжения смещения

На основе измерения ЛАХ опытных образцов были рассчитаны коэффициенты фоточувствительности по формуле:

$$K_{\phi} = \frac{\Delta I_{\text{св}}}{\Delta E \cdot S \cdot U} = \frac{(I_{\text{св}1} - I_{\text{св}2})}{(E1 - E2) \cdot S \cdot U}$$

где  $K_{\phi}$  – коэффициент фоточувствительности,  $I_{\text{св}}$  – световой ток,  $E$  – освещенность,  $\Delta E = 5000$  лк,  $S$  – площадь образца,  $7 \text{ мм}^2$ ,  $U$  – напряжение, которое подавалось на образец, 1 В. Результаты расчетов приведены в табл. 3.4.

Таблица 3.4– Сводная таблица коэффициентов фоточувствительности

№ образца	$I_1, \text{мкА}$	$I_2, \text{мкА}$	$K_{\phi} (\text{мкА/лм})$
17\1	56,3	57,3	28,6
18\1	352	355	85,7
19\1	66,4	67,2	22,8
20\1	8,1	8,2	2,9
22\1	23	23,2	5,7
25\1	37,8	38,9	31,42

По результатам табл.3.4 было установлено, что максимальное значение коэффициента фоточувствительности было достигнуто для образца 18\1 – 85,7 мкА/лм. Несколько хуже значение фоточувствительности были получены для пленок 19\1, 25\1. Наименьший коэффициент фоточувствительности наблюдался для образцов 20\1 и 22\1 – 2,9 мкА/лм. Из этого был сделан вывод, что благодаря высокой температуре осаждения и отсутствию приложенного напряжения смещения можно достичь лучший результат коэффициента фоточувствительности. Более низкая температура осаждения и также отсутствие напряжения смещения обеспечивают невысокие значения  $K_{\phi}$ . Несмотря на высокую температуру осаждения, для пленок с приложенным напряжением смещения наблюдается худший результат. Итак, критическим фактором для коэффициента фоточувствительности является влияние напряжения смещения. Далее рассматривались пленки, синтезированные методом электронно-лучевого испарения. Они сравнивались между собой по времени осаждения пленки.

Из рис.3.28 и 3.29 видно, что пленка со временем осаждения 15 мин характеризуется повышенным как темновым, так и световым током. Максимальная фоточувствительность также была лучше для пленки с большим временем осаждения и составила 137,14 мкА/лм, значение коэффициента фоточувствительности пленки со временем осаждения 5 мин – 14,2 мкА/лм. Данные пленки были осаждены при одинаковой температуре –

350°C и единственное, что их отличало было время осаждения. Итак, лучшие результаты связаны с транспортными свойствами Si.

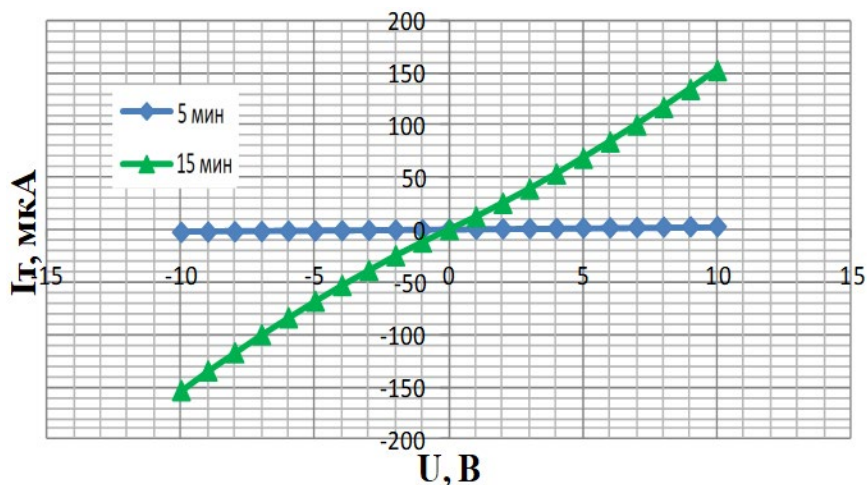


Рисунок 3.28 – Темновая ВАХ фотопроводящих структур с разным временем осаждения

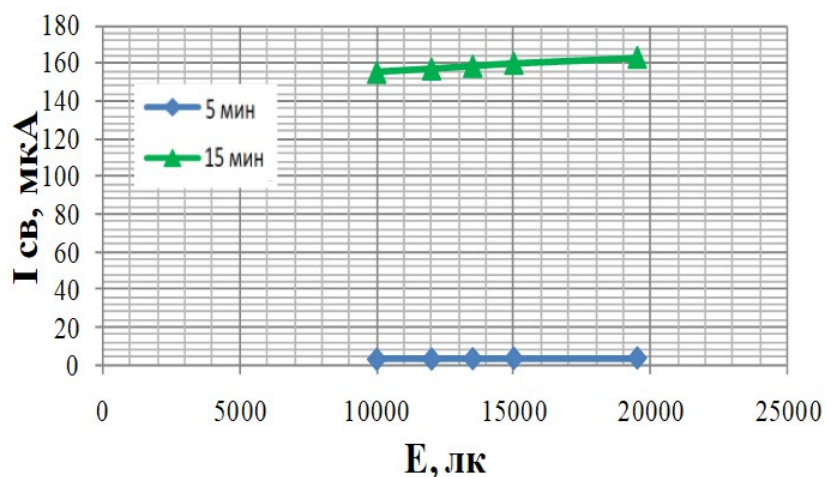


Рисунок 3.29 – ЛАХ фотопроводящих структур с разным временем осаждения

Следует однако отметить, что на характеристики кремниевых пленок значительное влияние осуществляла геометрия контактов, а именно расстояние между контактами. Для всех образцов, синтезированных методом ионно-лучевого испарения, расстояние между контактами составляла 5 мм. В такой же геометрии контактов образцов, синтезированных методом электронно-лучевого испарения, электро- или фотопроводимость не отмечено вообще, что обусловлено большей высокоомностью кремниевой

пленки, величина которой выходила за пределы измерительных приборов. Очевидно, что такая значительная разница в транспортных свойствах пленок, осажденных различными методами, обусловлена в первую очередь добавлением водорода в аргоновой смеси во время роста пленки в методе ионно-лучевого распыления, в то время как в другом методе пленки осаждались в высоком вакууме без добавления водорода. Для того, чтобы провести измерения таких образцов были сформированы методом фотолитографии гребенчатые контакты с расстоянием между соседними ламелями менее 1 мм. Именно при такой геометрии контактов проводились измерения, приведенные на рис.3.28 и 3.29. Однако при отжиге уже готового образца с расстоянием между контактами 5 мм в атмосфере с добавлением водорода в течение 30 мин позволило значительно уменьшить его удельное сопротивление и наблюдать фоточувствительность на уровне 8,57 мкА/лм.

## ВЫВОДЫ

В данной работе был осуществлен анализ основных методов синтеза тонких пленок и областей их применения в прозрачной электронике.

В экспериментальной части работы были исследованы тонкие кремниевые и металлооксидные пленки, осажденные на стеклянные подложки. В частности, были установлены технологические режимы синтеза кремниевых пленок на стекле, которые характеризуются улучшенными электрическими свойствами (темновое сопротивление 28,4 кОм, осажденные методом ионно-лучевого распыления с температурой осаждения 380°C и временем осаждения 20 мин с дополнительным облучением ионным лучом водорода в один проход в течение 10 мин) и улучшенной фоточувствительностью (коэффициент фоточувствительности 137,14 мкА/лм, осажденные с температурой 350°C в течение 15 мин методом электронно-лучевого испарения), а также достаточной прозрачностью (до 60%), которые вместе с барьерным слоем и прозрачными электродами могут быть использованы в дальнейшем для синтеза тонкопленочных ФЭП на стекле.

## ПЕРЕЧЕНЬ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семикина Т.В. Оксидная электроника как одно из направлений прозрачной электроники / Т.В. Семикина, В.Н. Комащенко, Л.Н. Шмырева // Электроника и связь. Тематический выпуск «Электроника и нанотехнологии», ч.3. – 2010. – с. 20-28.
2. Данилина Т.И. Технология тонкопленочных микросхем / Т.И. Данилина. – Томск: Томский межвузовский центр дистанционного образования, 2006. – 164 с.
3. Антоненко С.В. Технология тонких пленок: навч. посіб. / С.В. Антоненко. – М.: МИФИ, 2008. – 104 с.
4. Минайчев В.Е. Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники. В10 кн.: навч. посіб. / В.Е. Минайчев. – М.:Высш. шк., 1989. Кн. 6. – 110 с.
5. Иванов А.И. Электронно-лучевое напыление: технология и оборудование / А.И. Иванов // Наноиндустрия. – 2012. – вып. 6. – С. 28 – 34.
6. Киреев В. Ю. Технологии микроэлектроники. Химическое осаждение из газовой фазы / В. Ю. Киреев, А. А. Столяров – М: Техносфера, 2006. – 192с.
7. Майсэл Л. Технология тонких пленок в 2 т. / Л. Майсэл, Р. Глэнг –М: Советское радио, 1977. Т. 1 – 664 с.
8. [https://ko.com.ua/prozrachnaya\\_elektronika\\_33889](https://ko.com.ua/prozrachnaya_elektronika_33889)
9. <https://medgadgets.ru/novosti-2/new-technology/gibkaya-i-prozrachnaya-elektronika-dlya-k.html>
10. Зуев Д.А. Импульсное лазерное осаждение тонких пленок ИТО и их характеристики / Д.А. Зуев, А.А. Лотин, О.А. Новодворский [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т. 46, № 3. – С. 425-429.
11. Юрченко Г.В. Электрические и оптические свойства пленок ИТО, полученных методом магнетронного распыления / Г.В. Юрченко // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 2 – вып. 11. – с. 1905 – 1909.



12. Tahar R.B.H. Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties / R. B. H. Tahar, Y. Ohya T. Ban // Appl. Phys. – 1998. – Vol. 83, P.2631–2645.
13. Ginley D.S. Handbook of Transparent Conductors / D.S. Ginley, H. Hosono, D.C. Paine. – Springer Science And Business Media, 2010 – P. 153.
14. Работкин С.В. Нанесение прозрачных проводящих покрытий на основе оксида цинка методом магнетронного распыления / С.В. Работкин. – Институт сильноточной электроники СО РАН, 2009 – С.39-50.
15. Ko H. Growth of Al-doped ZnO thin films by pulsed DC magnetron sputtering / H. Ko, W.-P. Tai, K.-C. Kim // Crystal Growth. – 2005. – Vol. 277, P. 352-358.
16. Бугайова М.Е., Коваль В.М., Лазоренко В.Й., Лашкарьов Г.В., Карпина В.А., Храновський В.Д. Газові сенсори на основі оксиду цинку // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2005. – №3. – С. 34 – 42.
17. [www.newhavendisplay.com/oled\\_page.html](http://www.newhavendisplay.com/oled_page.html)
18. [energyvortex.com/pages/headlinedetails.cfm?id=3434](http://energyvortex.com/pages/headlinedetails.cfm?id=3434)
19. Рембеза С.И. Металлооксидные тонкопленочные транзисторы для прозрачной и гибкой электроники / С.И. Рембеза, Е.С. Рембеза, Е.Ю. Плотникова // Микро- и нанотехнологии в электронике: 5-я Междунар. научно-техническая конференция 2012.: сборник трудов. – Нальчик, 2012. – с. 158-160.
20. [www.newhavendisplay.com](http://www.newhavendisplay.com)
21. <http://news.oled-display.net>
22. [ru.wikipedia.org/wiki/Электронная\\_бумага](http://ru.wikipedia.org/wiki/Электронная_бумага)
23. Crowley, J. M., Sheridon, N. K., Romano, L. Dipole moments of gyricon balls // Journal of Electrostatics. – 2002. – 55, p. 247.
24. Comiskey, B., Albert, J. D., Yoshizawa, H., Jacobson, J. An electrophoretic ink for all-printed reflective electronic displays // Nature. – 1998, 394, (6690), 253—255.
25. [ru.wikipedia.org/wiki/Сенсорный\\_экран](http://ru.wikipedia.org/wiki/Сенсорный_экран)

26. Rech B. A new concept for mass production of large area thin-film silicon solar cells on glass / B. Rech, T. Repmann, S. Wieder, M. Ruske, U. Stephan // *Thin Solid Films*. – 2006. – Vol. 502. – P. 300 – 305.
27. Shah A. Towards very low-cost mass production of thin-film silicon photovoltaic (PV) solar modules on glass / A. Shah, J. Meier, A. Buechel, U. Kroll, J. Steinhauser, F. Meillaud, H. Schade, D. Domine // *Thin Solid Films*. – 2006. – Vol. 502. – P. 292 – 299.
28. V. M. Koval, O. V. Bogdan, Y. I. Yakymenko. Nanocrystalline silicon multilayer structures for optoelectronics // 2-nd International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering. Proceedings of ICNBME-2013, 18-20 April, 2013. – Chisinau, Moldova. – p. 208 – 211.
29. Mercaldo L.V. Thin film silicon photovoltaics: Architectural perspectives and technological issues / L.V. Mercaldo, M.L. Addonizio, M.D. Noce, P.D. Veneri // *Applied Energy*. – 2009 – Vol. 86 – P. 1836–1844.
30. <http://www.engadget.com/2011/03/>
31. <http://www.mobile-review.com/print.php?filename=/review/samsung-e1107.shtml>